

Molekulare Klettverschlüsse zur reversiblen Bindung makroskopischer Oberflächen

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften

vorgelegt von

Dipl. Chem. **Maik Sievers**

aus Goslar

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften

der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung:

15.12.2016

Vorsitzende der Promotionskommission: Prof. Dr. Sabine Beuermann

Hauptberichterstatte: apl. Prof. Dr. Eike G. Hübner

Mitberichterstatte: Prof. Dr. Dieter E. Kaufmann

Die vorliegende Dissertation wurde im Arbeitskreis von Herrn apl. Prof. Dr. Eike G. Hübner am Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal in der Zeit von August 2010 bis September 2016 angefertigt.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	<i>Der Klettverschluss</i>	2
1.2	<i>Verwendung des Klettverschlusses</i>	6
1.3	<i>Molekularer Klettverschluss</i>	9
1.4	<i>Anwendung von molekularen Klettverschlüssen.....</i>	15
2	Zielsetzung.....	18
2.1	<i>Synthesestrategie</i>	18
2.2	<i>Aufgabenstellung</i>	22
3	Theoretischer Teil	24
3.1	<i>Porphyrine.....</i>	24
3.1.1	<i>Verwendung der Porphyrine</i>	26
3.1.2	<i>Darstellung</i>	30
3.1.3	<i>Porphyrinähnliche Strukturen.....</i>	34
3.2	<i>Polymerisation.....</i>	39
3.2.1	<i>Die radikalische Polymerisation</i>	39
3.2.2	<i>Die kontrolliert radikalische Polymerisation.....</i>	41
3.2.3	<i>Die RAFT-Polymerisation.....</i>	42
3.2.4	<i>Molmassenverteilung</i>	45
3.2.5	<i>Copolymere.....</i>	46
3.3	<i>Porphyrine als Polymerisationkatalysatoren</i>	49
3.4	<i>Porphyrine immobilisiert in Polymeren.....</i>	51
3.5	<i>Porphyrin-Metall-Komplexe.....</i>	54
3.6	<i>Oberflächenmodifizierung</i>	55
3.6.1	<i>Aktivierung von Silicium</i>	55

3.6.2	Funktionalisierung von aktiviertem Silicium mit organischen Substituenten.....	56
3.7	<i>Porphyrine auf der Oberfläche</i>	61
4	Diskussion	64
4.1	<i>RAFT Synthese</i>	64
4.2	<i>Die Synthese der Porphyrine</i>	67
4.3	<i>Polymerisation</i>	77
4.4	<i>Metallierung</i>	82
4.4.1	Tetraphenylporphyrin-Zink(II)-Komplex 96	82
4.4.2	Tetraphenylporphyrin-Zinn(II)-Komplex 157	85
4.4.3	Tetraphenylporphyrin-Magnesium(II)-Komplex 158	86
4.4.4	Chelatisierung der polymergebundenen Porphyrine	87
4.5	<i>Komplexierung mit Pyridin (22)</i>	90
4.5.1	Tetraphenylporphyrin-Zink(II)-Pyridin-Komplex 162	90
4.5.2	Tetraphenylporphyrin-Zinn(II)-Pyridin-Komplex 163	92
4.5.3	Polymer-Komplex 164	93
4.6	<i>Anbindung auf eine Silicium-Oberfläche</i>	101
4.6.1	Anbindung von RAFT-Silan 122	101
4.6.2	Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (28)	106
4.7	<i>Polymerisation auf der Siliciumoberfläche</i>	114
4.7.1	Polymerisation auf Siliciumwafern mit RAFT-Silan-Gruppen	114
4.7.2	Polymerisation auf Siliciumwafern mit V-AIBN-Gruppen	117
5	Zusammenfassung	123
6	Experimenteller Teil	131
6.1	<i>Verwendete Chemikalien und Geräte</i>	131
6.2	<i>Analysenmethoden</i>	132
6.2.1	Gel-Permeations-Chromatographie	132
6.2.2	NMR-Spektroskopie	132

6.2.3	ATR-IR-Spektroskopie	133
6.2.4	IR-Raman-Spektroskopie	134
6.2.5	Massenspektrometrie	134
6.2.6	UV/VIS-Spektroskopie	135
6.2.7	XPS-Spektroskopie	135
6.2.8	Dünnschichtchromatographie	135
6.2.9	Säulenchromatographie	135
6.3	<i>Synthese des RAFT-Reagenzes</i>	137
6.3.1	Herstellung des Dithiobenzoessäuremagnesiumchloridsalzes (114)	137
6.3.2	Herstellung des Dithiobenzoessäurekaliumsalzes (115)	137
6.3.3	Allgemeine Vorschrift der Addition von Dithiobenzoessäuresalz	138
6.3.4	Herstellung des S-(Thiobenzoyl)thioglycolsäureethylester (118)	139
6.3.5	Herstellung von 2-(Thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester (119) ..	140
6.3.6	Herstellung von 2-Brompropionsäure-3-(dimethylmethoxysilyl)propyl- ester (116)	141
6.3.7	Herstellung von 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxy- propyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (122)	143
6.3.8	Spaltung des RAFT-Reagenzes	145
6.4	<i>Synthese von Tetraphenylporphyrin</i>	147
6.4.1	Allgemeine Synthesevorschrift Porphyrine	147
6.4.2	Synthese von Tetraphenylporphyrin (33)	147
6.5	<i>Synthese von Vinyltetraphenylporphyrin</i>	149
6.5.1	Synthese von 2,2'-Phenylmethylen-bis(1 <i>H</i> -pyrrol) (137)	149
6.5.2	Synthese von 3-(Bis(1 <i>H</i> -pyrrol-2-yl)methyl)-styrol (139)	150
6.5.3	Synthese von 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-benzoyl-1 <i>H</i> -pyrrol) (141)	151
6.5.4	Synthese von 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-(hydroxy-phenylmethyl)-1- pyrrol) (143)	152
6.5.5	Ringschluss zum 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (146) ...	154
6.5.6	Synthese von 4-Vinylbenzaldehyd (131)	155
6.5.7	Synthese von 4-(1-Hydroxyethyl)benzaldehyd (130)	156
6.5.8	Darstellung von 5-(4-(1-Hydroxyethyl)phenyl)-10,15,20-triphenylpor- phyrin (124)	157
6.5.9	Darstellung von 5-(4-Bromphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (125)	159
6.5.10	Darstellung von 5-(4-Formylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (134) ...	160
6.5.11	Darstellung von 5-(4-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (87)	161

6.5.12	Darstellung von 2-Formyl-5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (188)	162
6.6	<i>Polymerisationen</i>	164
6.6.1	Allgemeine Polymerisationsvorschrift	164
6.6.2	Herstellung von Poly(<i>n</i> -butylacrylat) (147)	165
6.6.3	Herstellung von Poly(<i>n</i> -butylacrylat) in Gegenwart von Tetraphenylporphyrin (148)	166
6.6.4	Herstellung von Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co- <i>n</i> -butylacrylat) (149)	167
6.6.5	Herstellung von Poly(4-vinylpyridin-co- <i>n</i> -butylacrylat) (152)	168
6.7	<i>Metallierung</i>	169
6.7.1	Allgemeine Chelatisierungsvorschrift	169
6.7.2	Darstellung von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (96)	169
6.7.3	Darstellung von 5,10,15,20-Tetraphenyl-porphyrin-zinn(II) (157)	171
6.7.4	Darstellung von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-magnesium(II) (158)	172
6.7.5	Darstellung von Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co- <i>n</i> -butylacrylat) (161)	174
6.8	<i>Komplexierung mit Pyridin</i> (22)	176
6.8.1	Allgemeine Komplexierungsvorschrift	176
6.8.2	Darstellung von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Pyridin-Komplex (162)	176
6.8.3	Darstellung von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin-21,23-zinn(II)-Pyridin-Komplex (163)	177
6.8.4	Darstellung von Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co- <i>n</i> -butylacrylat)-Poly(4-vinylpyridin-co- <i>n</i> -butylacrylat)-Komplex (164)	178
6.9	<i>Anbindung auf Siliciumwafern</i>	181
6.9.1	Aktivierung des Siliciumwafers	181
6.9.2	Anbindung von 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (122)	181
6.9.3	Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (28)	183
6.10	<i>Polymerisation auf der Silicium-Oberfläche</i>	185
6.10.1	Allgemeine Polymerisationsvorschrift auf einem Siliciumwafer	185

6.10.2	Polymerisation mit angebundenem RAFT-Silan	185
6.10.3	Polymerisation mit angebundener 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure	186
7	Danksagung	189
8	Abkürzungsverzeichnis	191
9	Abbildungsverzeichnis	195
10	Literaturverzeichnis	201
11	Substanzverzeichnis	216

1 Einleitung

Ein sehr alltägliches Problem ist die Haltbarkeit von Werkstücken, welche aus zusammenhängenden Elementen und Baugruppen bestehen. Diese können unter anderem durch Korrosion, Quellen von Kunststoffen, Auflösen des Materials oder Herauslösen von Zusatzstoffen wie Weichmachern und Stabilisatoren in ihren Eigenschaften ungewollt verändert werden. Manchmal soll auch eine Verunreinigung oder ein Austreten des Inhalts verhindert werden.

In den meisten Fällen beginnt die Veränderung an Verbindungsstellen zwischen den unterschiedlichen Komponenten eines Werkstückes. Nur bei wenigen Produkten kann auf solche Verbindungsstellen verzichtet und können diese aus einem Stück gefertigt werden. Mögliche Gründe dafür sind, dass die Struktur zu groß, das Material nicht beständig oder die benötigte Festigkeit zu hoch ist. Aber auch die Verwendung kann das verhindern, indem zum Beispiel das Werkstück Umgestaltung erfordert oder in seinem Inneren weitere Objekte eingerichtet werden sollen. Deswegen sind die meisten Gegenstände aus mehreren Komponenten zusammengesetzt. Diese Komponenten können eine unterschiedliche Struktur oder Geometrie aufweisen oder aus verschiedenen Materialien bestehen.

Typischerweise werden die Komponenten mittels Kleben, Vernieten, Vernageln, Verschweißen, Magnetisieren, Verschrauben, Klettverschlüssen oder über ineinander greifende Geometrien aneinander verbunden. Dieses kann neben der makroskopischen auch auf der molekularen Ebene erfolgen. Beispielsweise werden beim Kleben Klebstoffe eingesetzt, welche aus nichtmetallischen Werkstoffen bestehen und die Komponenten durch Oberflächenhaftung (Adhäsion) und innere Festigkeit (Kohäsion) verbinden^[1]. Das Gefüge der Komponenten wird dabei nicht wesentlich verändert. Im Allgemeinen werden unter dem Begriff Klebstoffe Leime, Kleister und Kleber zusammengefasst. Leime sind bevorzugt wasserlösliche Klebstoffe aus natürlichen oder synthetischen Polymeren wie Celluloseether, Polyvinylalkohol, Glutinleime, welche aus Häuten oder Knochen gewonnen werden, oder Kaseinleime aus Milcheiweiß. Leime aus pflanzlichen Quellen wie Stärke, Gummiarabikum, Naturharzen und Kautschuk werden als Kleister bezeichnet. Kleber dagegen bestehen aus wasserunlöslichen Klebstoffen wie Polychloropren, Polyurethan oder Polyvinylacetat und werden als Klebstofflösung oder -dispersionen verwendet. Durch das Lösungsmittel wird nicht nur der Klebstoff verteilt, es löst auch die Oberfläche der Komponenten an. Mit Verdampfen des Lösungsmittels wird der Klebstoff fixiert. Es gibt Überschneidungen zwischen Klebstoffen, Dichtstoffen und Bindemitteln. Dichtstoffe oder Dichtungsmassen

haben noch weitere Zusätze wie Weichmacher, Füllstoffe wie Tone, Ruß oder Calciumcarbonat, Pigmente oder Haftvermittler. Diese unterscheiden sich in den klebenden und abdichtenden Eigenschaften.

Das Vernageln hingegen bezeichnet das Verbinden zweier Komponenten mittels mechanischer Befestigung. Dabei wird das Gefüge der Komponenten zumindest lokal wesentlich verändert.

Bei der Auswahl der Befestigungsmethode werden meistens neben der Hauptfunktion, dem Zusammenhalten der Komponenten, auch weitere Kriterien wie die chemische Beschaffenheit des Gegenstandes und des Inhaltes oder die Reversibilität der Befestigungsmethode berücksichtigt. Bei den meisten der genannten Möglichkeiten kann das Aneinanderheften nur einmal geschehen. Bei reversiblen Verbindungen werden meistens Verschraubungen oder Klettverschlüsse verwendet. Verschraubungen haben wie das Vernageln den Nachteil der Beschädigung der Komponenten. Auch ist der Zeitaufwand hoch, weswegen die Verwendung von Klettverschlüssen immer häufiger bevorzugt wird.



Abbildung 1: Ein aus Haken- und Flauschband bestehender Klettverschluss.

1.1 Der Klettverschluss

Der Klettverschluss ist 1951 vom Ingenieur George de Mestral ^[2] zum Patent angemeldet worden. Die Idee dazu stammt von der Untersuchung der Frucht der Großen Klette (*Arctium lappa*), welche sich bei einem Jagdausflug an seiner Kleidung und dem Fell seines Hundes festgesetzt hat. Dabei hat er das Festhalten mit Hilfe kleiner Haken

erkannt ^[3]. Weitere Untersuchungen haben einen Zusammenhalt hauptsächlich auf Grund der mechanischen Verknüpfung und weniger durch andere Effekte ergeben ^[4].



Abbildung 2: Reife Frucht der Klette.

Der Klettverschluss wird seit Ende der 1950er Jahren als Velcro[®] verkauft. Der Name Velcro lässt sich dabei von velours und crochet ableiten, welches im Französischen Schlaufe und Haken bedeutet. Dies beschreibt das System des Klettverschlusses aus zwei unterschiedlichen Komponenten, die zusammen als Verbindung die Verklebung eingehen. Dabei handelt es sich um eine mechanische Verhakung, welche ohne Klebstoff oder chemische Reaktion auskommt.

Die mechanische Verhakung ist stark genug um die beiden unterschiedlichen Kunststoffstreifen auch bei geringer Belastung zusammenzuhalten. Dennoch kann diese Verbindung relativ einfach wieder aufgehoben werden. Die einzelnen Streifen liegen wieder in ihrer Ausgangsform vor. Aus diesem Grund kann die Verbindung unzählige Male wiederholt werden. Die beiden Streifen können in Haken- und Flauschbändern unterteilt werden, die jeweils mit einer Komponente der gleichen Art keine Verbindung eingehen ^[5].

Es gibt unterschiedlichen Formen des Klettverschlusses ^[4,6], wobei die Hakenform (Abbildung 1) am häufigsten eingesetzt wird. Für besonders festen Halt werden auch Pilzformen (Abbildung 3) verwendet ^[7].



Abbildung 3: Pilz-Klettverschluss.

In speziellen Fällen gibt es noch Enten- oder Flamingoformen, die beim Metallklettverschluss genutzt werden ^[8,9]. Desweiteren sind Mikrozapfen, Mikroplatten oder Mikrokegel bekannt ^[10]. Die Entwicklung der zuletzt genannten Arten basiert auf einem Verschlusssystem, welches bei Libellen zwischen Kopf und Rumpf vorkommt. Dieser Mechanismus sichert den Kopf vor dem Abtrennen beim Paarungsakt gewährleistet aber gleichzeitig dessen Ausgleichsfunktion während des Fluges ^[11]. Diese Formen haben den Vorteil nicht immer ein spezielles Gegenstück zu brauchen ^[12].

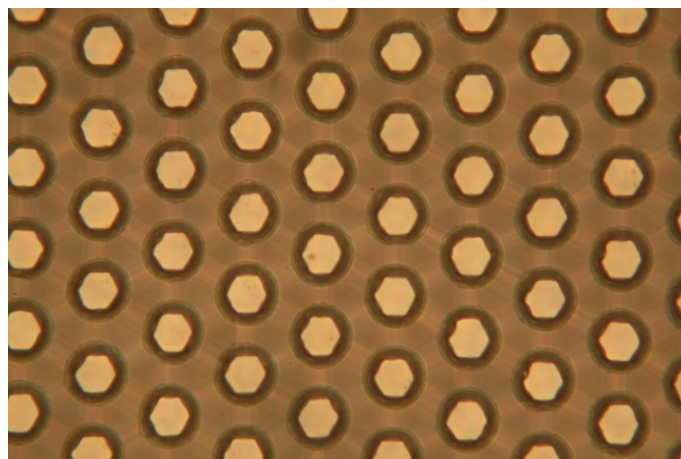


Abbildung 4: Oberfläche eines Gecko-Klettverschlusses.

Als Gegenstück gibt es entsprechende Flausch- oder Veloursbänder, die sich in der Ausprägung der Ösen unterscheiden ^[13]. Für besondere Fälle gibt es ebenfalls spezielle Gegenstücke mit entsprechenden Gegenpilzen oder -clipsen ^[8]. Die beiden Funktionalitäten müssen nicht auf unterschiedliche Bänder verteilt sein. Es gibt auch Beispiele von Bändern mit beiden Funktionalitäten. Dies ist beispielsweise bei den ersten Bändern von George de Mestral ^[3] oder Klettverschluss-Kabelbindern (Abbildung 6) der Fall.

Typische Materialien für Klettverschlüsse sind Polyamid, Baumwolle, Nylon oder Polyester ^[5]. Im Laufe der Zeit fanden immer mehr Materialien Verwendung. Nach der

Apollo-Katastrophe 1967 sind nicht brennbare Klettverschlüsse entwickelt worden, welche auf Glasfaser, Aramid (Nomex[®], Kevlar[®]) ^[3] oder Stahl basieren ^[9]. Während einer Startsimulation einer Apollo-Kommandokapsel hat sich aus einem Schmelzbrand ein Feuer auf Grund leicht brennbarer Fixierungsmaterialien entwickelt ^[14].

1.2 Verwendung des Klettverschlusses

Der Klettverschluss kommt in einer Reihe von Bereichen zum Einsatz, unter anderem bei Kleidung ^[15] beispielsweise als Schnürsenkelersatz oder bei der Befestigung von Namensschildern ^[16], im medizinischen Bereich bei der Befestigung von Kolostomiebeuteln ^[17], Blutdruckmanchetten ^[18] sowie zur Stabilisierung des Knöchels ^[19], im Baubereich zur Fixierung von Fußböden ^[20], Bitumenbahnen ^[21] (Abbildung 5) oder elektronischen Bauteilen ^[22], im Transportwesen nicht nur zur Befestigung von Gegenständen (Abbildung 6), sondern auch zur Vibrationsdämpfung.

Die Gemeinsamkeit dieser Anwendungen ist, neben dem einfachen Wechsel der Geräte, die Befestigung ohne Beschädigung der Materialien ^[11].

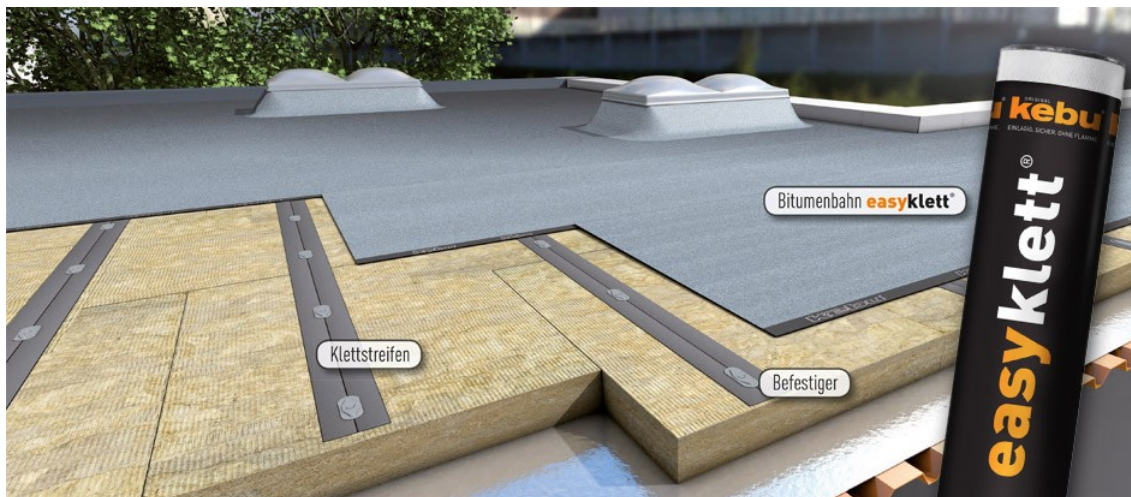


Abbildung 5: Bild der Montage einer Bitumenbahn mit Klettverschluss. Das System besteht aus einem Klettband, Unterlegstreifen aus Blech, easyklett®-Bitumenbahn und einem Heißluftautomaten. Dieses System hat den Vorteil, keine offene Flamme zu benötigen, und kann später mit weiteren Bauteilen erweitert werden ^[21].

Die Weiterentwicklung und Durchsetzung des Klettverschlusses auf dem Markt ist mit der Weltraumforschung eng verbunden. Aus diesem Grund wird es auch als Space Age Produkt bezeichnet. Über Klettverschlüsse werden die Gebrauchsgegenstände im Weltall gegen Herumfliegen gesichert oder die Kleidung zum einfacheren Wechsel verbunden ^[23]. Basierend auf der geplanten Anwendung wird die Befestigungsart gewählt. Im Textilbereich werden die Bänder meistens angenäht.



Abbildung 6: Zusammenbinden des Kabels während des Transportes.



Abbildung 7: Klettverschluss zum Vernähen.

Bei anderen Anwendungen werden diese verklebt (Abbildung 7) oder verschweißt (Abbildung 8) ^[5].



Abbildung 8: Klettverschluss zum Ankleben mittels aufgetragenen Klebstofffilmes.



Abbildung 9: Klettverschluss zum Kunststoff-Verschweißen.

In speziellen Anwendungsfällen wird der Klettverschluss auch angeschraubt (Abbildung 10). Auch gibt es Klettverschlüsse, die nicht befestigt auf einer speziellen Oberfläche werden (Abbildung 6).

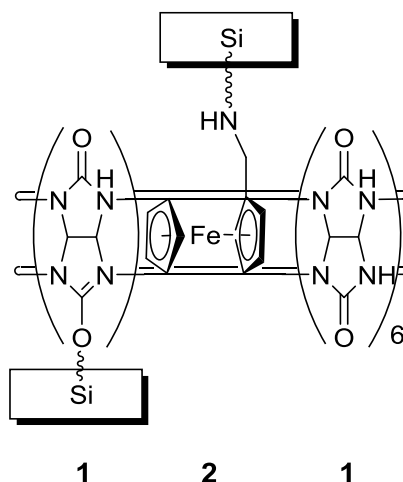


Abbildung 10: Klettverschluss zum Verschrauben.

1.3 Molekularer Klettverschluss

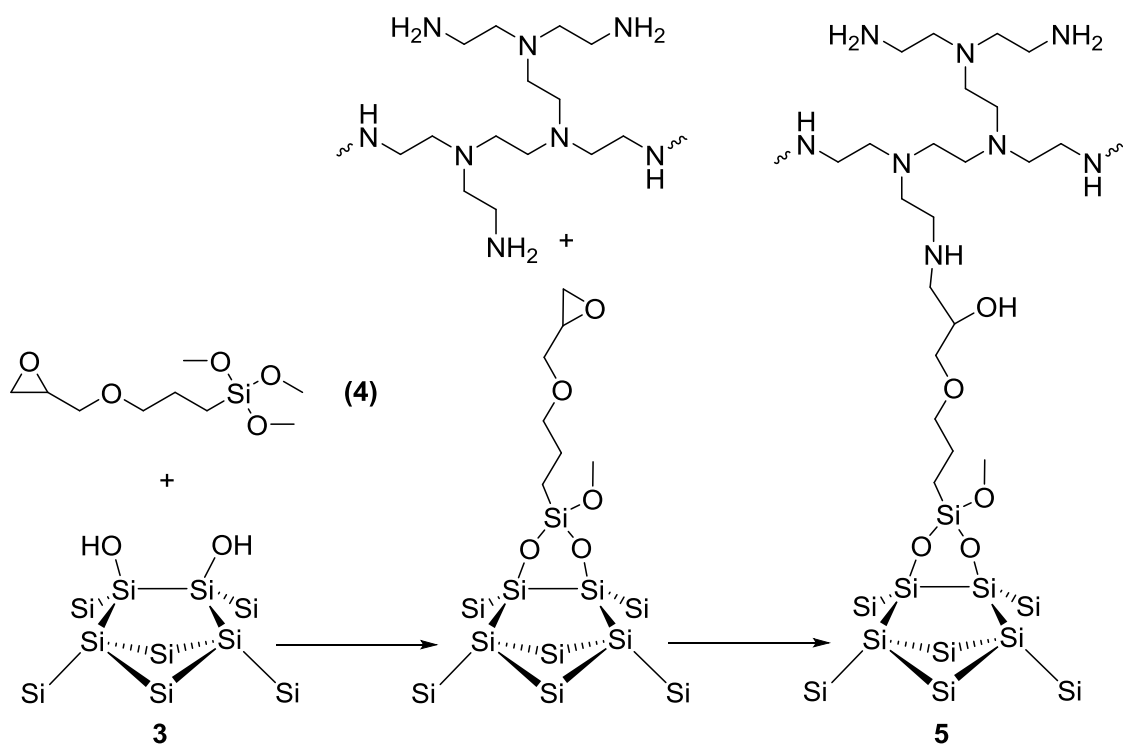
In der Literatur werden einige Systeme beschrieben, welche die reversible Anbindung und Auftrennung auf die molekulare Ebene übertragen. Diese werden entsprechend als molekulare Klettverschlüsse bezeichnet.

Ahn et al. ^[24,25] berichten von der Synthese eines solchen molekularen Klettverschlusses (Schema 1), welcher unter Wasser funktioniert, bei der normalerweise selbst die nichtreversible Adhäsion gestört wird ^[26].



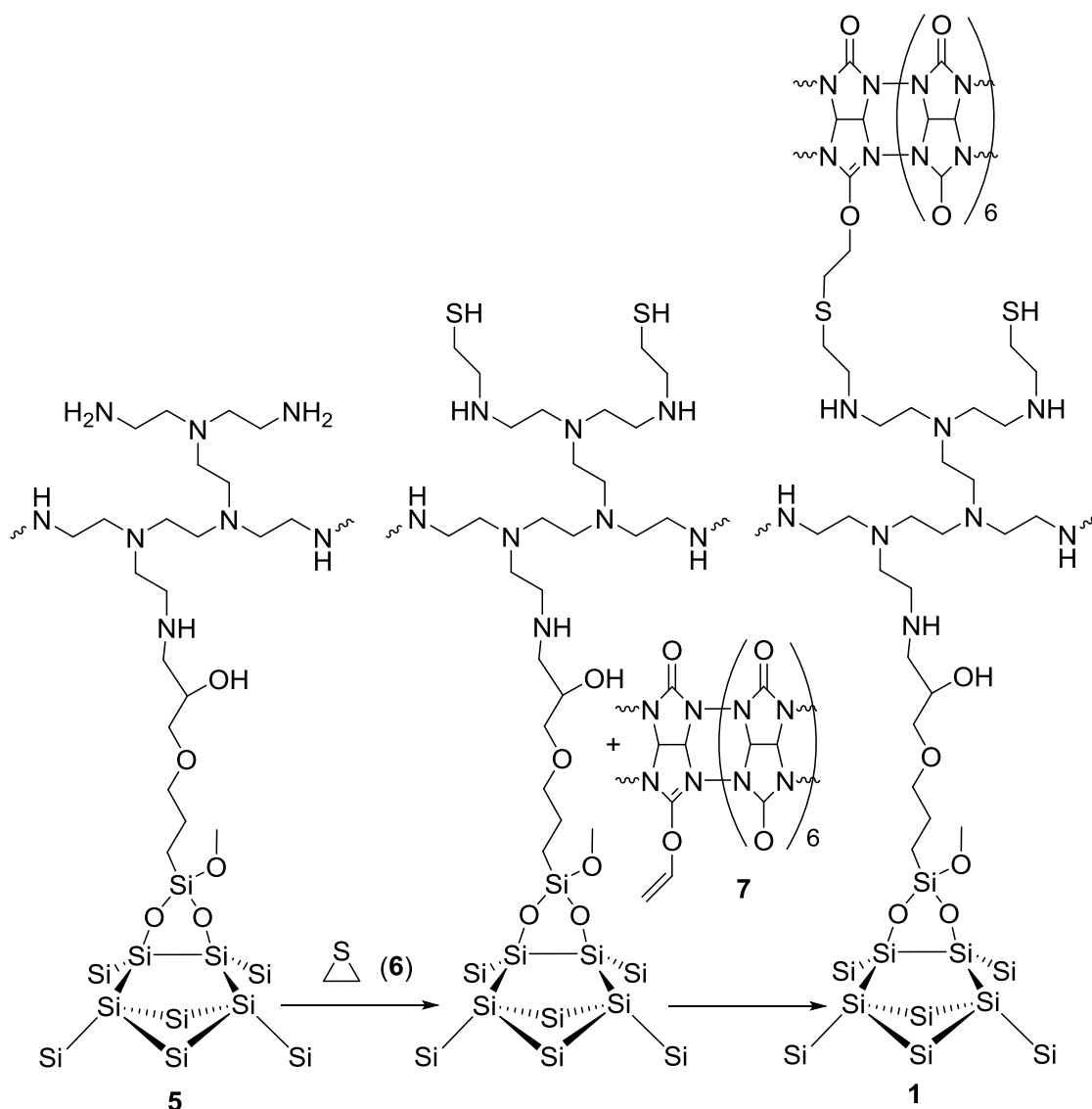
Schema 1: Von Ahn et al. ^[24] verwendete Klettverschluss-Strategie mit einem Siliciumwafer **1** mit einer Cucurbit[7]uril-Schicht und einem Siliciumwafer **2** mit einer Aminomethylferrocen-Schicht.

Als Velourband wird auf einem Siliciumwafer **1** eine Cucurbit[7]uril-Schicht (Schema 4) aufgetragen und als Hakenband wird ein Siliciumwafer **2** mit einer Aminomethylferrocen-Schicht (Schema 4) hergestellt. Cucurbiturile bestehen aus mehreren über Methylengruppen verknüpfte Glycoluril-Einheiten, welche einen chemisch inerten Hohlraum bilden ^[27,28]. Dieser Baustein eines Klettverschlusses ist erstmals 1905 von R. Behrend ^[29] synthetisiert worden und konnte bisher mit 5, 6, 7, 8 oder 10 Methylglycoluril-Einheiten dargestellt werden ^[27,28].



Schema 2: Aus dem Siliciumwafer **3** mit einer Silanol-Gruppen auf der Oberfläche wird durch Glycidyl-3-(trimethoxysilyl)propylether (**4**) und anschließende Ringöffnung der Epoxy-Gruppe mittels verzweigtem Polyethylenimin der funktionalisierte Siliciumwafer **5** hergestellt.

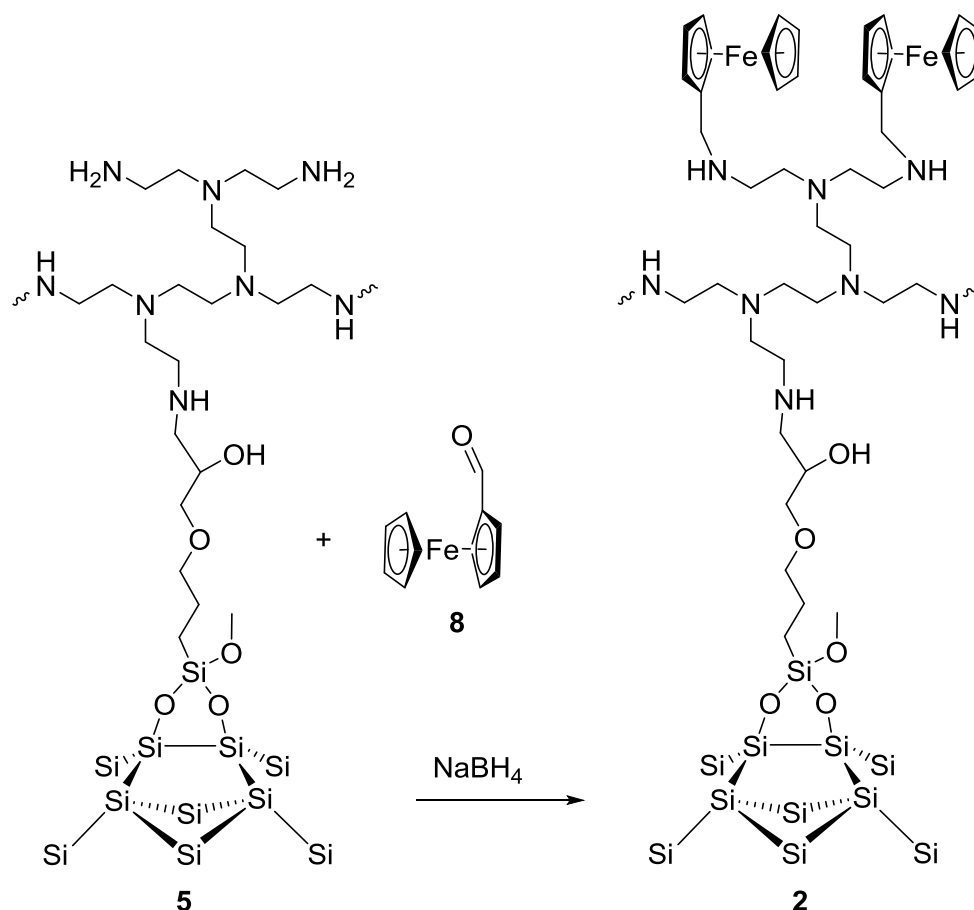
Nach dem Zusammenbringen der beiden Siliciumwafer **1** und **2** in Wasser stellt sich ohne weitere Behandlung eine sehr gute Haftwirkung auch gegen Scherkräfte ein. Die Kraft konnte über die Dichte der Ferrocen-Einheiten kontrolliert werden.



Schema 3: Die Synthese des Cucurbit[7]uril-Siliciumwafers **1** aus dem funktionalisierten Siliciumwafer **5**, erfolgt durch Addition von Thiiran (**6**) und einer Thiol-En-Klick-chemie-Reaktion mit einem (Allyloxy)-Cucurbit[7]uril (**7**).

Mit einer Natriumhypochlorit-Lösung wird der Ferrocen-Komplex oxidiert, wodurch die Haftwirkung des Systems merklich nachlässt. Der Klettverschluss kann mehrere Male geöffnet und geschlossen werden. Dabei ist die Adhäsionsstärke bei der zweiten Verwendung des Klettverschlusses von 1,14 MPa auf 0,74 MPa gefallen. Bei weiteren Bildungen blieb die Stärke aber ungefähr gleich. Die Ursache für den Rückgang ist nicht bestimmt worden.

Der von Ahn et al. verwendete molekulare Klettverschluss zeigt gegenüber dem handelsüblichen Klettverschluss von 3M eine wesentlich bessere Haftwirkung ^[24,25].



Schema 4: Der Siliciumwafer 2 mit einer Aminomethylferrocen-Schicht wird ausgehend vom funktionalisierten Siliciumwafer 5 durch Kondensationsreaktion mit Ferrocenyaldehyd (8) und anschließender Reduktion dargestellt.

Policar et al. ^[30] beschreiben ein Klettverschlussystem, bei dem zum Öffnen und Schließen der Entasis-Zustand ausgenutzt wird. Dieser Zustand ist eine spezielle Form der "energization theory" und ist erstmals von Vallee und Williams ^[31] beschrieben worden. Diese Theorie gibt die Veränderung der Geometrie von Proteinen infolge einer Veränderung der Oxidationsstufe des koordinierten Metallions wieder. Die unterschiedlichen Oxidationsstufen weisen spezifische Geometrien auf, die durch die Einbettung in einem Enzym nicht ausgebildet werden können. Infolgedessen findet eine Verzerrung der geometrischen Struktur statt, bei der es zur Destabilisierung des katalytisch aktiven Enzyms kommt ^[32].

Policar et al. verwenden Kupfer(I)- und Kupfer(II)-Ionen, welche an zwei Glycoliganden, die sich in der Ribofructose-Einheit unterscheiden, koordinieren (Abbildung 11).

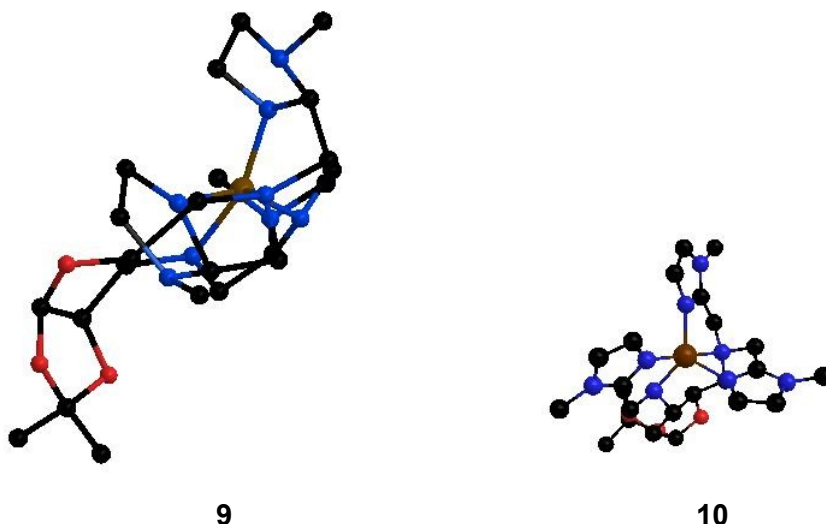


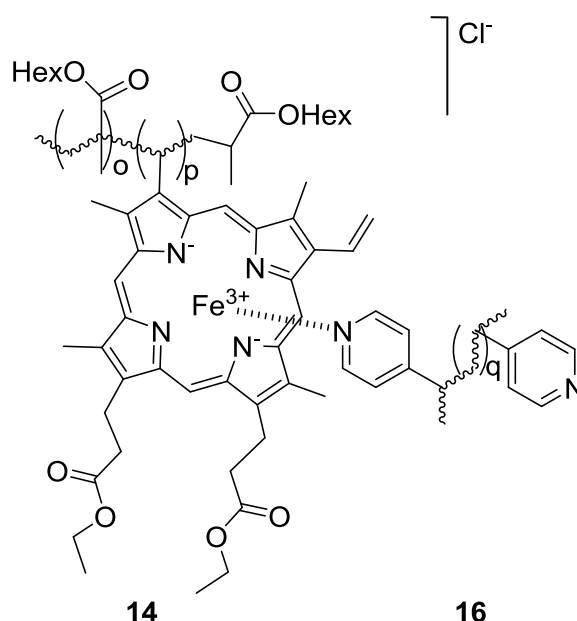
Abbildung 11: Links bildet der Kupfer(I)-Komplex **9** eine Struktur zwischen quadratisch-pyramidal und trigonal-bipyramidal aus ^[30]. Rechts ordnet sich der Kupfer(II)-Komplex **10** in einer fast idealen trigonal-bipyramidalen Struktur an. Aufgeführt sind Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Kupfer (bronzefarbig) und Kohlenstoff (schwarz).

Der Kupfer(I)-Komplex **9** hat eine Struktur zwischen quadratisch-pyramidal und trigonal-bipyramidal, welche die sterische Abstoßung minimiert und gegenüber dem fast idealen trigonal-bipyramidalen Kupfer(II)-Komplex **10** stabiler ist. Durch diesen Effekt kann das System zum Anheften eines weiteren Liganden verwendet werden.

Ravoo und Kros ^[33] haben Liposomen und Cyclodextrin-Vesikeln auf strukturierten Oberflächen immobilisiert. Diese Oberflächen bestehen aus einer azidterminierten selbstorganisierten Monoschicht auf der mittels Mikrokontaktdruckverfahren ein alkinfunktionalisiertes Peptid **11** aufgebracht worden ist. Der nicht mit dem Peptid **11** belegte Raum ist mit einem Tetraethylenglycolalkin **12** versiegelt worden. Anschließend ist das Peptid **11** mit einem weiteren Cyclodextrin-Vesikel oder einem Liposom modifizierten Peptid **13** über eine „Coiled-Coils“ Struktur verbunden worden. Die „Coiled-Coils“ Struktur bezeichnet zwei miteinander verwundene α -Helices und kommt in vielen Proteinen vor ^[34].

Diese Struktur ist in Ethanol und in einer verdünnten Cyclodextrin-Lösung wieder gelöst worden, während das in einer phosphatgepufferten Lösung nicht geschehen ist. Basierend auf diesen Beobachtungen schlagen die Autoren eine mögliche Verwendung im Blutkreislauf vor. Bei dieser steuert eine Sonde die Freigabe eines Wirkstoffes durch Öffnung des Klettverschlusses. Der Klettverschluss bindet diesen Wirkstoff an die Verkapselung.

Gutsmann et al. ^[35] haben einen Klettverschluss aus Kollagen und Proteoglykanen hergestellt. Proteoglykane sind Makromoleküle aus einem Protein und einem oder mehreren kovalent gebundenen Kohlenhydraten. Viele von ihnen besitzen mehrere anionische Gruppen ^[36]. Mit einem Kation bilden sie mit anderen Proteoglykanen, Hyaluronsäure oder Faserproteinen große Komplexe ^[37–39]. Kollagen ist ein bei Tieren hauptsächlich im Bindegewebe vorkommendes Faserprotein ^[39]. Proteoglykan und Kollagen werden in Form von Fibrillen aus der Sehne eines Rattenschwanzes herausgelöst und der entsprechende Proteoglykan-Calcium-Kollagen-Komplex mit Hilfe einer calciumionenhaltigen Pufferlösung hergestellt.



Schema 5: Komplex aus Poly(hämindimethylester-co-hexylmethacrylat) (**14**) und Poly-(4-vinylpyridin) (**16**).

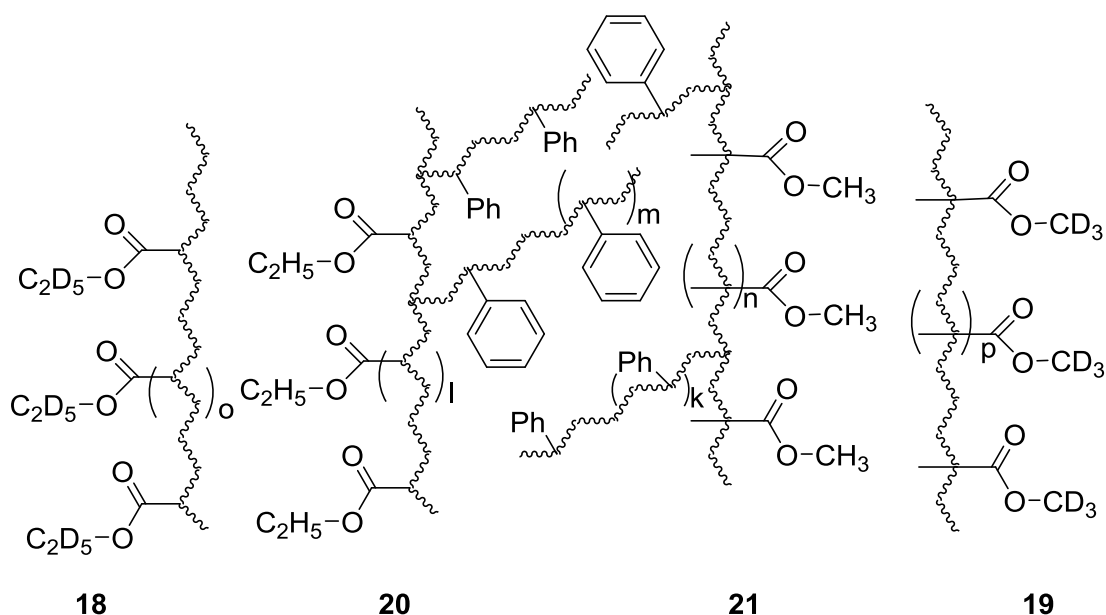
Hares Wahdat ^[40] hat im Arbeitskreis Hübner die Bildung eines molekularen Klettverschluss aus Häm-Dimethylester (**15**) und Poly(4-vinylpyridin) (**16**) untersucht. Von den beiden Verbindungen sind auch Copolymere mit Hexylmethacrylat (**17**) hergestellt worden. Die Polymerisation ist auf der Oberfläche eines mit Initiator modifizierten Merrifield-Harz wiederholt worden. Weitere Anbindungen an eine Ionentauschersäule und Cellulose sind versucht worden.

1.4 Anwendung von molekularen Klettverschlüssen

Der molekulare Klettverschluss wird auch in der Natur verwendet. Keckes et al. ^[41] haben diesbezüglich die Verformung innerhalb von Holz untersucht. Holz ist ein komplex aufgebautes Nanokompositmaterial, welches im Wesentlichen aus den Xylembestandteilen Tracheiden, Tracheen und Libriformfasern besteht, die zum einen zur mechanischen Stabilität beitragen und zum anderen dem Wassertransport dienen ^[42]. Die Zellwände bestehen aus Zellulosefibrillen und einer Matrix aus Lignin und Hemicellulose. Die Zellulosefibrillen sind spiralförmig um den zylindrischen Hohlraum der Holzzelle gewickelt und mit dem Lignin und der Hemicellulose verbunden. Die Anbindung ist bisher noch nicht geklärt. Es wird angenommen, dass es zu nichtkovalenten Bindungen zwischen der Hemicellulose und den Zellulosefibrillen kommt ^[41]. Altaner und Jarvis ^[43] modifizierten diese Theorie zu Macrofibrillen, die aus der Aggregation von mehreren Zellulosefibrillen entstanden sind. Bei starker mechanischer Belastung wird die Verbindung zwischen der Lignin-Hemicellulosematrix und den Zellulosefibrillen gelöst. Nach Abklingen der Kraft wird die Verbindung zur Polymermatrix an der neuen Stelle wieder gebildet. Die Belastbarkeit des Holzes wird durch die Verformung nicht verändert ^[44].

Ein weiteres Beispiel für eine nichtkovalente Bindung ist der natürliche Haftmechanismus bei Geckos. Spolenak et al. ^[12] haben diesen sowie den von Spinnen, Fliegen und Käfern untersucht. Die Haftwirkung wird auf eine Vielzahl kleiner Härchen zurückgeführt, welche über Van-der-Waals-Wechselwirkungen selbst auf glatten Oberflächen haften ^[45]. Von den vielen Parametern sind die Dicke der Härchen und die Gestalt ihrer Kontaktspitzen sowie die Elastizität besonders wichtig. Bei den Geckos sind die Härchen sehr dünn. Die Gestalt der untersuchten Spitzen ist dagegen verbreitert, welches meist über das Zusammenwachsen einiger Härchenspitzen erfolgt.

Ein Vorteil für die Verwendung von molekularen Klettverschlüssen ist die bessere Verträglichkeit unterschiedlicher Materialarten in einem Werkstück. Balazs et al. haben die Verbesserung der Kompatibilität von ineinander unlöslichen Polymeren gezeigt ^[46]. Die ineinander unlöslichen Polymere deuteriertes Polyethylacrylat (**18**) und deuteriertes Polymethylmethacrylat (**19**) worden durch die Zugabe von Polyethylacrylat-graft-Polystyrol (**20**) und Polymethylmethacrylat-graft-Polystyrol (**21**) aneinandergeheftet (Schema 6). Auf Grund der Unlöslichkeit von Polystyrol in den anderen Polymeren, bildet das gepropften Polystyrol Micellen, die als Zähne bezeichnet werden. Die Durchmischung der Zähne reicht aus, um die unterschiedlichen Phasen zusammenzuhalten.



Schema 6: Ausschnitt der Vermischung zwischen deuteriertem Polyethylacrylat (**18**), deuteriertem Polymethylmethacrylat (**19**), sowie Polyethylacrylat-graft-Polystyrol (**20**) und Polymethylmethacrylat-graft-Polystyrol (**21**). Die Polystyrolseitenketten bilden als Zähne bezeichnete Micellen, welche den Zusammenhalt der Polymere verbessern.

Die Polymere sind zur Untersuchung mittels Sekundärionen-Massenspektrometrie auf einen Siliciumwafer mittels Spin-Coating aufgebracht worden. Dieses zeigt die Verschmelzung des grafted Polystyrols auf.

Einige molekulare Klettverschlüsse haben selbstheilende Eigenschaften. Als selbstheilend werden die Materialien bezeichnet, welchen nach einer Beschädigung diese selbstständig beheben können ^[47]. Beschädigungen lassen sich nicht immer verhindern. Dieses kann durch ein Schadensereignis oder durch ständige und langsame Materialermüdung geschehen. In beiden Fällen kann das Material seine Funktion nicht mehr erfüllen und muss ausgetauscht werden. Speziell bei schlecht zugänglichen Bauteilen, die beispielsweise bei Windrädern, Hochhäusern, Brücken oder in der Luft- und Raumfahrt vorkommen, führt das zu einem umfangreichen und teuren Schadensmanagementsystem.

In biologischen Systemen ist die Selbstheilung weit verbreitet. Der Salamander *Ambystoma mexicanum*, auch als Axolotl bezeichnet, kann ganze Organe oder Gliedmaßen ohne Narben ersetzen ^[48]. Bei technischen Produkten konnten Metalle, Polymere, Beton und Keramiken mit selbstheilenden Eigenschaften entwickelt werden ^[47].

Das Thema selbstheilender Polymere ist zuerst von White et al. ^[49] beschrieben worden. Im Laufe der Zeit sind mehrere im Folgenden beschriebene Strategien entwickelt worden. Bei der Einkapselung werden Nanogefäße mit Monomer und Initiator in das Polymer hinzugemischt. Diese können beispielsweise durch Miniemulsion hergestellt werden ^[50]. Bei Beschädigung des Nanogefäßes startet die Polymerisation des Kapselinhaltes. Das neugebildete Polymer hält die Umgebung zusammen. Bei dieser Methode ist die Selbstheilung auf wenige Male begrenzt. Dieses Problem wird beim Verwenden von reversiblen Kräften, wie sie auch bei den molekularen Klettverschlüssen eingesetzt werden, umgangen. Beispiele sind die Verformung von Holz ^[41], Wasserstoffbrücken zwischen polymergebundenem Pyridinium und Pyridin (**22**) ^[51] oder die Wechselwirkung zwischen Ionomeren ^[52] bzw. Säuren und Basen ^[37]. KICKELBICK und ENGEL ^[53] haben hierfür die Diels-Alder- und Retro-Diels-Alder-Reaktion verwendet.

2 Zielsetzung

2.1 Synthesestrategie

In der Literatur gibt es, wie in der Einleitung aufgeführt, nur wenige Beispiele von molekularen Klettverschlüssen. In den aufgeführten Beispielen werden reversible Verbindungen genutzt. Diese Reversibilität der Bindung ist der große Unterschied zu einem Kleber und kann über eine Veränderung der chemischen Eigenschaften, wie der Oxidationsstufe, eine mechanische Verbindung, Adhäsion oder attraktive physikalische Kräfte erfolgen. Die reversiblen Bindungen sind in der Regel schwächer als die irreversiblen Bindungen, weswegen eine größere Anzahl eingebaut werden muss, um einen Ausgleich zu schaffen. Die Oberfläche ist allerdings begrenzt. Aus dem Grund wird versucht, die Anzahl der Bindungsstellen, zum Beispiel in Form eines funktionalisierten Polymers, zu erhöhen. Immobilisierte Polymerseitenketten haben mehrere Vorteile. Es sind mehrere Methoden der Anbindung auf den unterschiedlichen Materialien bekannt. Polymere sind flexibel und das nicht angebundene Ende ist in begrenzten Umfang beweglich. Es gibt eine große Auswahl an Polymermaterialien mit den unterschiedlichsten Eigenschaften. Im Kapitel 3.2 werden verschiedene Herstellungsmethoden von Polymeren besprochen. Die radikalische Polymerisation weist hierbei die besten Voraussetzungen für das Vorhaben auf.

Die Wahl des organischen Systems ist nicht trivial. Bei vielen Komplexbildnern wie Pyridin (**22**) oder Carbonsäuren können mehrere Liganden an ein Metallion koordinieren. Bereits bei einer Seite des Klettverschlusses kann daher eine mehrfache Koordinierung der immobilisierten Liganden an das verbrückende Metallion nicht ausgeschlossen werden, so dass unterschiedliche Polymerstränge an einem Zentralion gebunden sind. Dieses führt zu einem Netzwerk, bei dem nicht alle Bindungsstellen für den molekularen Klettverschluss zur Verfügung stehen. Aus diesem Grund werden häufig gerichtete Chelatverbindungen, welche nur einfach an ein Metallion koordinieren können, genutzt. In der Literatur werden für diesen Zweck große organische Systeme wie Porphyrine oder Kronenether verwendet.

Porphyrin ist zum einen sehr stabil und zum anderen bildet es mit einer Vielzahl an Metallionen einen Komplex^[54]. Die Bandbreite reicht von einwertigen Alkalimetallen bis zu Übergangsmetallionen. Einige Metallionen wie Eisen(III), Cobalt(II) oder Nickel(II) komplexieren bei Raumtemperatur spontan, andere wie Kupfer(II) oder Zink(II) benötigen eine höhere Aktivierungsenergie^[55]. Die Stabilität von Porphyrin-Komplexen ist

darüber hinaus sehr unterschiedlich ^[56]. Eisen-Porphyrin-Komplexe sind sehr stabil und lassen sich nur unter großen Aufwand wieder aufbrechen ^[57]. Zink-Porphyrin-Komplexe sind stabil, aber durch starke Basen kann das Zinkion aus dem Porphyrin-Chelatliganden wieder entfernt werden ^[58]. Magnesium-Porphyrin-Komplexe sind instabil und werden schon durch energiereiche Strahlung demetalliert ^[54,59]. Dieses trifft auch auf die Porphyrin-Komplexe mit Nickel(II), Palladium(II) oder Cadmium(II) zu ^[60]. Für die Komplexierung wird ein zweiwertiges Metallion bevorzugt, dessen Low-spin-Komplexe mittels NMR-Spektroskopie untersucht werden kann. Auch eine Oxidation oder Reduktion des Zentralatoms ist unerwünscht. Mit dieser Anforderung wird die Auswahl auf Magnesium(II), Calcium(II), Barium(II), Zinn(II), Nickel(II), Kobalt(II), Zink(II), Quecksilber(II) und Cadmium(II) beschränkt.

Auf Grund des Platzbedarfes des Porphyrinringes und dessen Substituenten in *meso*-Position existieren nur eine oder zwei weitere axiale Koordinationsstellen. Die Komplexierung von zwei Porphyrinen ist ausgeschlossen. Im Kapitel 3.3 sind bekannte Polymere mit Porphyrinsubstituenden aufgeführt.

Porphyrin- oder Vinylpyridin-Copolymere mit Acrylaten und anderen neutralen Monomeren sind gegenüber den jeweiligen Homopolymeren für diese Aufgabe besser geeignet. Porphyrin-Homopolymere sind sehr schwer herzustellen und die Vinylpyridin-Homopolymere sind zu unbeweglich, welches die Komplexierung erschwert. Eine bessere Beweglichkeit ist bei Polymeren mit einer Glasübergangstemperatur unterhalb der Raumtemperatur gegeben. Dieses beschränkt die Auswahl auf Polyacrylate, Polymethacrylate, Polyalkane, Polydiene und Polysilane ^[61]. Auf Grund der Herstellungsmethoden muss die Auswahl auf die entsprechenden Copolymere mit Acrylaten und Methacrylaten eingegrenzt werden. Es gibt mehrere Gründe für die Bevorzugung der Acrylate. Sie haben gegenüber den Methacrylaten eine geringere Glasübergangstemperatur (Tabelle 1) und sind sterisch weniger anspruchsvoll. Die zusätzliche Methylgruppe der Methacrylate stabilisiert zudem das Radikal, infolgedessen sollten die Acrylate besser copolymerisieren.

Tabelle 1: Auflistung einer Auswahl von Glasübergangstemperaturen von Polymeren
[61]

Monomer	T _g [K]
4-VinTPP (87)	
<i>n</i> -Butylacrylat (27)	219
Methylacrylat	283
Methylbutylacrylat	293
Methylmethacrylat	387
4-Vinylpyridin (29)	415
Polybutadien	218
Isopren	200
Vinylmethylsulfid	340
Vinylethylether	230
Styrol (26)	373

Wie in der Einleitung aufgeführt können Metall-Ionen für die reversiblen Bindungen verwendet werden. Diese sind an Liganden angebunden, welche wiederum an einem Polymer befestigt sind. Dabei gibt es verschiedene Möglichkeiten die Bindungsstärke einzustellen. Dieses kann beispielsweise durch die Wahl des Metalls erfolgen. Diese Bindungen werden leicht gebildet und können ebenso einfach wieder gelöst werden.

Theoretische Voruntersuchungen von Kai Wolter ^[62] zur Komplexierung von einem Pyridin-Liganden an einem Eisen(III)-Ion im Hämin b (**23**) ergeben einen Energiegewinn von $\Delta G = 46$ kJ/mol. Die Bildungsenergie zwischen dem Eisenion am Hämin b und Pyridin (**22**) wird in der Literatur mit einem Wert in der gleichen Größenordnung angegeben. Desweiteren haben Ogliaro et al. ^[63] eine Bindungsenergie zwischen dem Eisenion des Hämderivats P450-Eisenoxen und dem Schwefel des Cysteins (**24**) von 26.4 kJ/mol bestimmt. Zum Vergleich liegt die typische kovalente C-C-Bindungen bei ca 345 kJ/mol ^[64]. Der Energiegewinn liegt zwischen der Bildung einer Wasserstoffbrückenbindung und einer kovalenten Bindung ^[64,65]. Eine Komplexierung von zwei Pyridin-Liganden ist auf Grund einer vermuteten Spinumkehr unwahrscheinlich.

Außerdem können diese Polymere kovalent auf eine Oberfläche aufgebracht werden ^[66]. Wie in dem Kapitel 3.6 ausgeführt, gibt es unterschiedliche Strategien organische Verbindungen mit Silicium zu verbinden. Allerdings nur wenige von diesen sind auf das Anbinden von Polymeren bezogen. Eines dieser Beispiele ist das RAFT-Reagenz

2-(Phenylthiocarbonylthio)propionsäure-3-(dimethylmethoxysilyl)propylester (**25**) ^[67], welches auf dem Siliciumwafer **3** mit Silanol-Gruppen auf der Oberfläche angebunden worden ist. In einer anschließenden kontrolliert radikalischen Polymerisation mit Styrol (**26**) und *n*-Butylacrylat (**27**) wird das wachsende Polymer von dem immobilisierten RAFT-Reagenz **25** eingefangen. Ein anderes Beispiel ist die Modifizierung der Siliciumoberfläche mit einem Initiator, welcher eine anbindungsfähige Säuregruppe wie die verwendete 4,4'-Azobis-(4-cyanovaleriansäure) (**28**) enthält, und anschließender radikalischer Polymerisation ausgehend von dem immobilisierten Initiator. Bei beiden Beispielen ist eine Funktionalisierung mit dem Initiator bzw. dem RAFT-Reagenz an einer unbehandelten Siliciumoberfläche nicht möglich. Auf dieser mussten vorher Silanolgruppen erzeugt werden (siehe Kapitel 3.6).

2.2 Aufgabenstellung

Das Ziel dieser Arbeit ist die Herstellung eines selektiven und reversiblen molekularen Klettverschlusses, der sich aus zwei unterschiedlichen Polymeren zusammensetzt (Abbildung 12).

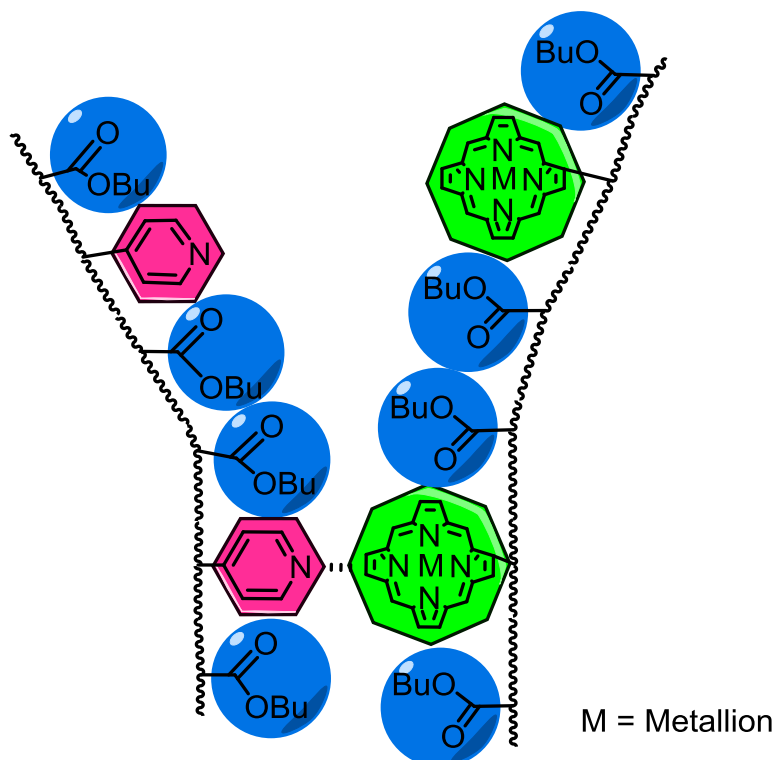


Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines molekularen Klettverschlusses auf Basis von vernetzenden Metallionen.

Eines der beiden Polymere soll dabei über einen Chelat-Liganden verfügen, an dem ein Metallion koordiniert ist. Der daraus resultierende Organo-Metallkomplex soll anschließend über eine freie Koordinationsstelle verfügen. Dieses soll mit Hilfe einer Porphyringruppe erreicht werden. Das andere Polymer soll einen sterisch anspruchsvollen, monodentaten Liganden enthalten, der mit dem koordinierten Metallion des anderen Polymers einen Komplex bilden soll^[68]. Dieses soll mit einer Matrix aus einem weichem Polymer, welches Pyridin-Substituenten enthält, erreicht werden^[69].

Wie erwähnt ist das Homopolymer **16** von 4-Vinylpyridin (**29**) für diese Aufgabe zu starr. Auf Grund der niedrigen Glasübergangstemperaturen befinden sich die Homopolymere in einem glasigen, hartelastischen Zustand, der Bewegungen der Molekülketten stark einschränkt.

Dieses behindert die Annäherung der beiden Polymere zur Komplexierung. Aus diesem Grund werden Copolymere wie das Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (**30**) bevorzugt. Bei den Monomeren, die eine Porphyrinfunktionalität tragen, ist zusätzlich, wegen der starken sterischen Hinderung, von einer geringeren Behinderung bei der Copolymerisation auszugehen. Die Homopolymerisation ist bei einigen dieser Monomeren bekannt (siehe Kapitel 3.4), aber es ist trotzdem davon auszugehen, dass diese nur schwer möglich ist.

Nach der Darstellung der beiden Komponenten des molekularen Klettverschlusses sollen diese vereinigt und die Bindung überprüft werden.

Zudem sollen diese Polymere auf eine Oberfläche aufgebracht werden. Um dieses zu erreichen soll die Polymerisation im Grafting-from-Verfahren mit Hilfe der kontrolliert radikalischen Polymerisation von der Oberfläche aus durchgeführt werden.

3 Theoretischer Teil

3.1 Porphyrine

Porphyrine sind Heterocyclen aus einem Tetrapyrrol-System, welches aus vier Pyrroleinheiten besteht, von denen jeweils zwei über eine Methin-Gruppe in α -Stellung miteinander verknüpft sind. Von den 22 π -Elektronen der Stammverbindung Porphin (**31**, Abbildung 13) bilden 18 ein aromatisches System (Schema 7) ^[70]. Neben dem Porphin gibt es viele Porphyrine mit unterschiedlichen Substituenten in β -Position oder in der *meso*-Position.

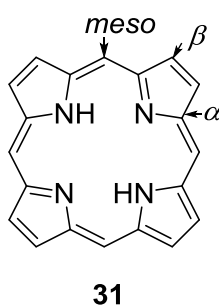
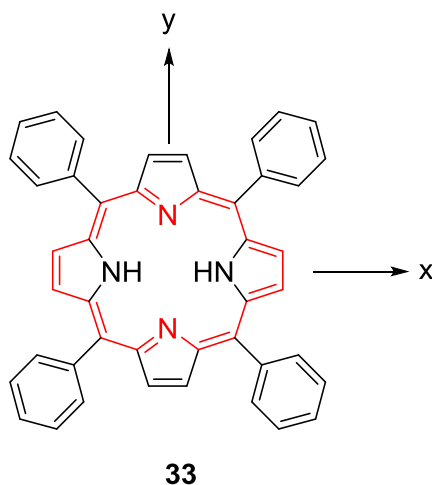


Abbildung 13: Porphin (**31**) mit den verschiedenen Positionen der Substituenten.

Die hohe Konjugation des Systems verschiebt dessen Absorptionslinien in den sichtbaren Bereich des elektromagnetischen Spektrums ^[71]. Porphyrin hat eine dunkelrote Färbung, ähnlich der des Purpurs (griechisch *porphýra*). Purpur selbst hingegen ist ein Indigoderivat ^[72].

Die Struktur von Porphyrin ist zuerst von William Küster 1912 vorhergesagt worden. Aber ein solch ausgedehntes aromatisches System ist damals als nicht stabil angenommen worden. Erst Hans Fischer hat dieses 1929 mit der Synthese von Häm (**32**) bewiesen. Die Benennung der Porphyrine hat sich im Laufe der Zeit verändert. Vor der Strukturaufklärung sind Trivialnamen verwendet worden, welche sich von den Körperflüssigkeiten oder von einer Krankheit abgeleitet haben. Die erste Nomenklatur von Porphyrin geht auf Hans Fischer zurück und orientiert sich dabei an den funktionellen Gruppen des Porphyrins. Mit steigender Komplexität dieser Verbindungen ist die Namensgebung 1979 auf das IUPAC-System umgestellt worden. Teilweise ist auch ein Semi-Trivialnamen-System gebräuchlich ^[60].

Zur Beschreibung der Elektronenübergänge von Porphyrinen wird das Gouterman-Modell verwendet^[73]. Porphyrin wird als ein cyclisch konjugiertes 18 π -Elektronen-System mit 18-Zentren mit der Punktgruppe D_{2h} formuliert (Schema 7). Für dieses System wird ein Vier-Orbital-Modell mit den beiden höchsten und den beiden niedrigsten Molekülorbitalen aufgestellt^[74].



Schema 7: Model über das cyclisch konjugierte 18-Zentren-System (rot) mit 18 π -Elektronen des 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrins (**33**).

Das B- oder Soret-Band beschreibt den Übergang in den zweiten angeregten Zustand (Abbildung 14). Das Q-Band gibt den Übergang in den ersten angeregten Zustand wieder. Auf Grund der unterschiedliche Dipol Übergänge in der x- und y-Richtung werden die Übergänge verdoppelt. Die jeweiligen Signale resultieren aus dem Übergang aus dem Grundzustand in den ersten angeregten Zustand (0-0) als auch weitere schwingungsangeregte Zustände aus Übergängen (0-1) und (0-2)^[75].

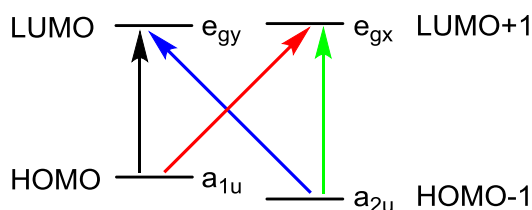


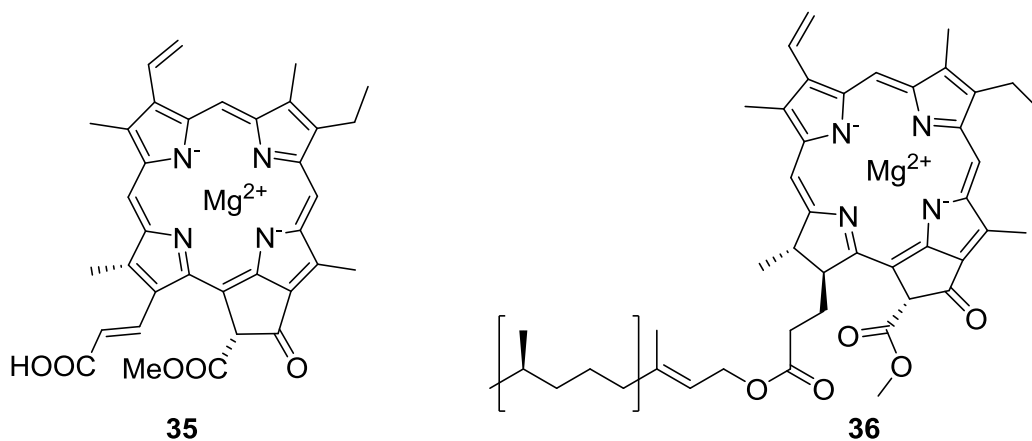
Abbildung 14: Orbitaldiagramm mit möglicher Aufspaltung der Q-Bande. Die Lage der Energieniveaus hängt von den Substituenten des Porphyrins ab^[76].

Der Unterschied in der Soret-Bande ist sehr gering und kann nur in seltenen Fällen beobachtet werden. Das Verhältnis der Intensitäten der Q-Banden gibt Aufschluss über

die Substituenten am Porphyrinring. Substituenten ohne π -Elektronen in β -Position ergeben eine etio-Struktur mit der Reihenfolge $Q_y(0-1) > Q_y(0-0) > Q_x(0-1) > Q_x(0-0)$. Wohingegen Substituenten mit π -Elektronen zu einer Reihenfolge $Q_y(0-0) > Q_y(0-1) > Q_x(0-1) > Q_x(0-0)$ auch rhodo-Typ genannt werden. Beim oxo-rhodo-Typ liegen die Substituenten an den gegenüberliegenden Pyrrol-Einheiten und ergeben eine $Q_y(0-0) > Q_x(0-1) > Q_y(0-1) > Q_x(0-0)$ Reihenfolge. Substituenten an den *meso*-Positionen führen zum phyllo-Typ, bei dem $Q_y(0-1) > Q_x(0-1) > Q_y(0-0) > Q_x(0-0)$ gilt. Tetraphenylporphyrin hat eine etio-Struktur^[76].

3.1.1 Verwendung der Porphyrine

Porphyrine bzw. porphyrinverwandte Verbindungen spielen in der Biochemie eine wichtige Rolle. Häm (**32**) als Komplexverbindung des Protoporphyrins IX (**34**) mit einem Eisen(II)-Ion als Zentralatom im Protein Hämoglobin wird für den Transport von Sauerstoff im Organismus verwendet^[77]. Der gebundene Sauerstoff kann auch leicht für Oxidationen aktiviert werden^[78]. Der in Algen und Pflanzen vorkommende Phorphyrin-Magnesium-Komplex Chlorophyll (**35**) wird für die Photosynthese benötigt, bei der mit Lichtenergie Kohlendioxid zu Zuckereinheiten reduziert wird^[79]. Es gibt noch viele weitere wichtige Anwendungen besonders als Katalysator in der Biochemie^[60].

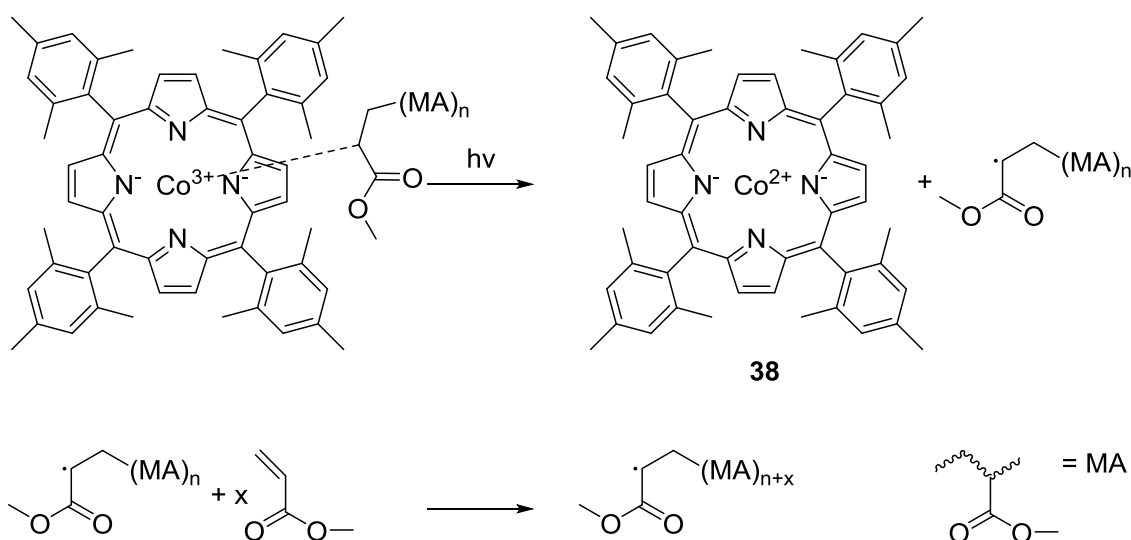


Schema 8: Chlorophyll c1 (**35**, links) und Chlorophyll a (**36**, rechts).

Die technische Verwendung von Porphyrinen hingegen ist selten. Hämatoporphyrin (**37**) wird als eisenfreies Häm (**32**) zum Nachweis von Blut im Stuhl verwendet^[80].

Ein Einsatzgebiet der Porphyrine ist die photodynamische Therapie. Dabei wird ein Photosensibilisator, welcher in den meisten Fällen ein Porphyrin ist, durch Bestrahlung angeregt. Diese Anregungsenergie wird auf ein Sauerstoffmolekül übertragen. Der Sauerstoff wird in den angeregten Zustand überführt, welcher ausreicht, um die umgebenen Zellen zu schädigen. Der Vorteil der photodynamischen Therapie liegt, im Gegensatz zur sonst verwendeten Chemotherapie, in der Steuerung der zu behandelnden Stellen ^[81].

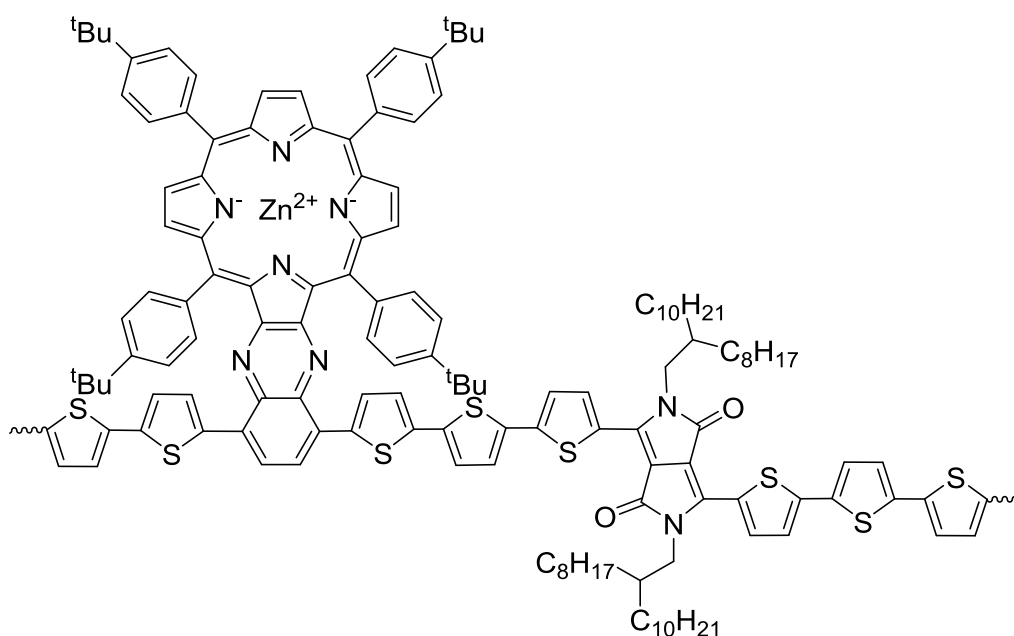
Die leichte Anregbarkeit mittels energiereicher Strahlung wird auch beim Cobalt-Porphyrin-Komplex ausgenutzt, welcher als Photoinitiator eingesetzt wird ^[82]. Durch Lichteinstrahlung wird der Cobalt-Porphyrin-Komplex **38** aktiviert und dieser startet die Polymerisation des Monomers (Schema 9). Ohne die Lichteinstrahlung findet keine weitere Initiation statt.



Schema 9: Durch Lichtenergie ($h\nu$) wird der polymerisationsfähige Ligand von dem Cobalt-Porphyrin-Komplex **38** abgespalten. Dieser startet die Polymerisation ^[82,83].

Eine neue Verwendung finden Porphyrine in organischen Solarzelle. Bei diesen wird die Photosynthese nachgeahmt ^[84,85]. Die klassischen Solarzellen basieren auf Halbleitermaterialien, welche nicht nur die Lichtenergie aufnehmen sondern auch weiterleiten. Dieses erfordert eine Dotierung mit seltenen Materialien, eine hohe Reinheit der verwendeten Komponenten und aufwendige Fertigung unter Vakuum ^[86]. Einige organische Verbindungen können ebenfalls durch Lichtenergie angeregt werden. Diese müssen allerdings auf einen Halbleiter zur Ladungsübertragung aufgebracht werden (siehe Kapitel 3.4 und 3.6). Alternativ werden diese an leitfähige

Polymere angebunden ^[87,88]. Die Vorteile von organischen Solarzellen liegen in der einfachen Herstellung aus einer Lösung, den flexiblen Materialien, den geringen Materialkosten und der Unabhängigkeit von kritischen Materialien ^[89]. Als kritische Materialien werden in diesem Zusammenhang Metalle wie Indium aus Konfliktregionen oder besonders umweltschädliche Materialien genannt. Der Wirkungsgrad von organischen Solarzellen liegt mit ca. 10% im Bereich der günstigen amorphen Silicium-Solarzellen. Die gebräuchlichen Solarzellen aus kristallinem Silicium oder die Hochleistungszellen haben mit 25% und besser einen wesentlich höheren Wirkungsgrad ^[90]. Wang et al. ^[91] haben die Verbesserung des Wirkungsgrades mit Hilfe von Copolymeren aus einem Chinoxalino(2,3-b')porphyrin (**39**), Diketopyrrolopyrrol (**40**) und Oligothiophen (**41**) untersucht (Schema 10).

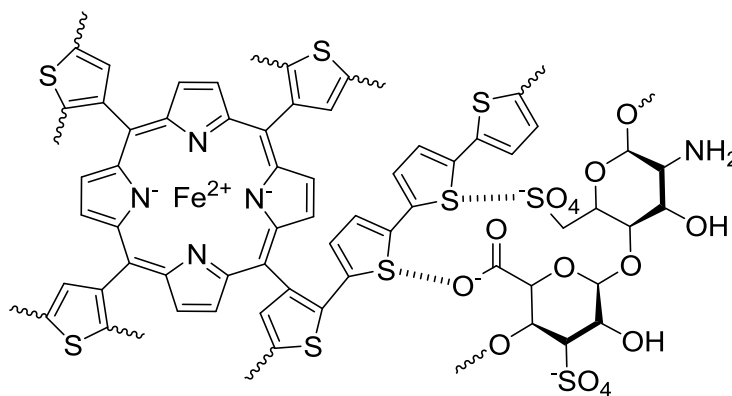


Schema 10: Copolymer aus Chinoxalino(2,3-b')porphyrin, Diketopyrrolopyrrol, Oligothiophen als organisches photoaktives Material ^[91].

In einigen Fällen werden Porphyrine in der Analytik eingesetzt ^[92]. Bei der Hochleistungsflüssigchromatographie (HPLC) können, sofern die Chelatisierung schnell genug erfolgt, Metallionen abgetrennt werden ^[93].

Des Weiteren wird versucht, die Sauerstoffaffinität von Metallporphyrin als Sauerstoffsonde im lebenden Organismus zu nutzen ^[94,95]. Das Hyperoxid als Dioxid-Anion-Radikal kann im Organismus viele Erkrankungen hervorrufen ^[96]. Diese Radikale können über eine chemische Sonde im Körper detektiert werden. Matsuoka et al. ^[97]

haben ein Eisen-Tetrathienyl-Porphyrin als Sonde **42** verwendet, welche als Copolymer mit Oligothiophen hergestellt worden ist. Um Blutablagerungen an der Sonde zu vermeiden, ist die Sonde mit dem Anti-Trombose-Mittel Heparin (**43**) überzogen worden^[97]. Die Anbindung hat durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen dem anionischen Heparin und dem kationischen Oligothiophen stattgefunden (Schema 11).

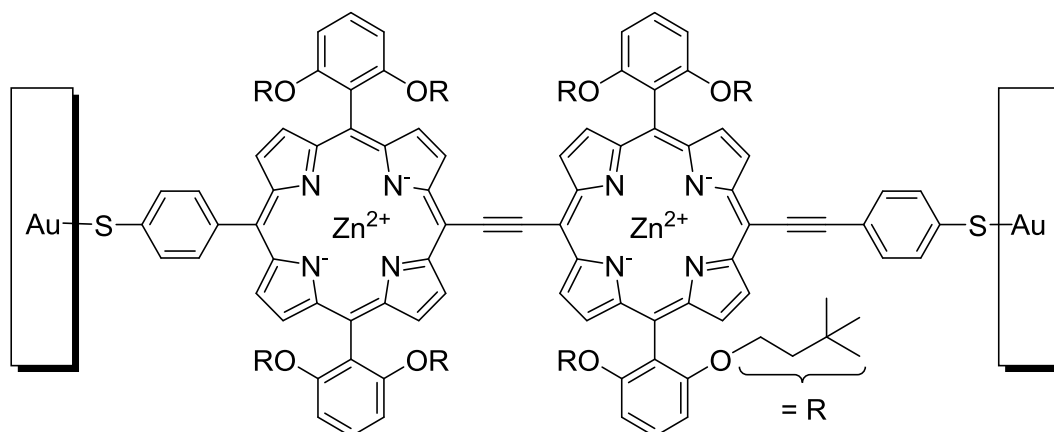


42

Schema 11: Die Sauerstoff-Sonde **42** besteht aus einem Eisenporphyrin-Komplex, einem Thiophen-Polymer und Heparin. Der Komplex ist über die Thienyl-Substituenten mit dem Polymer verbunden. Das Thiophen-Polymer bindet die Säuregruppen des Heparin mittels elektrostatische Anziehung an sich^[96].

Bei dem Herstellungsverfahren von Isobuttersäure der BASF AG sind Metalloporphyrine als Oxidationskatalysator eingesetzt worden^[98]. Es gibt auch weitere Beispiele als Oxidationskatalysator^[99]. Mangan-Porphyrin kann Cyclooctan mit Sauerstoff zu Hydroxycyclooctan hydroxylieren^[100]. Das Redoxpotential von Metalloporphyrinen wird mit Halogensubstituenten gesteigert^[101].

Auf Grund des großen konjugierten Systems werden Porphyrine verwendet, um elektrische Miniapparaturen im Nanomaßstab zu verbinden. Das Porphyrin-Polymer **44** dient als Ohmscher Leiter (Schema 12)^[102–104].

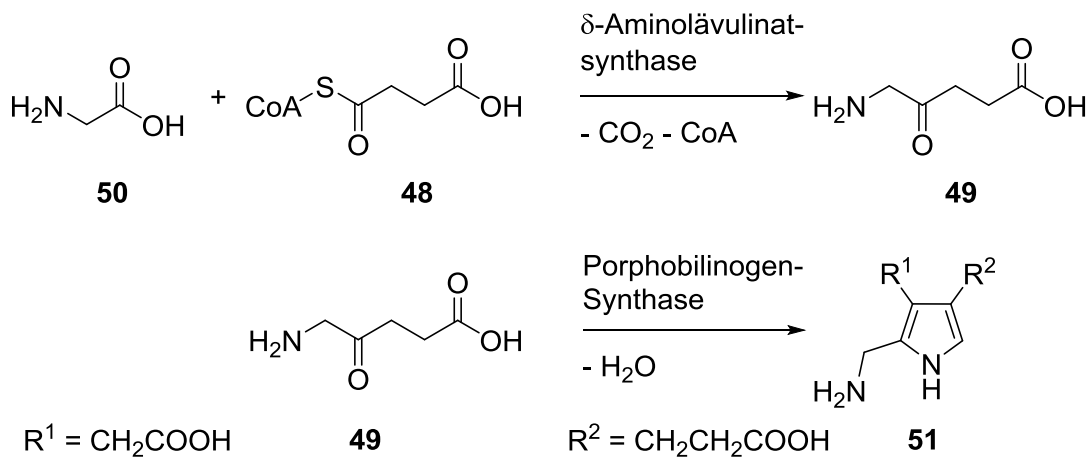


44

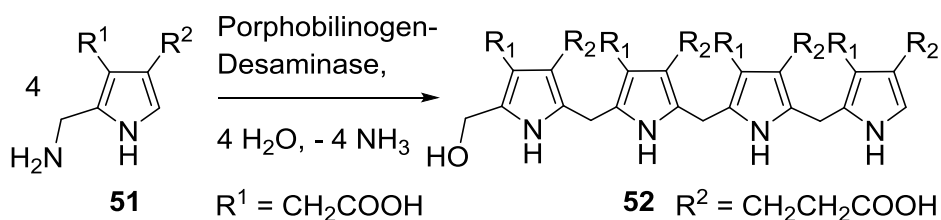
Schema 12: Aufbau des molekularen Kabels **44**. Die über Ethinylgruppen verlinkten Porphyrine sind mit einer Thiofunktion an die Goldelektroden gebunden ^[103].

3.1.2 Darstellung

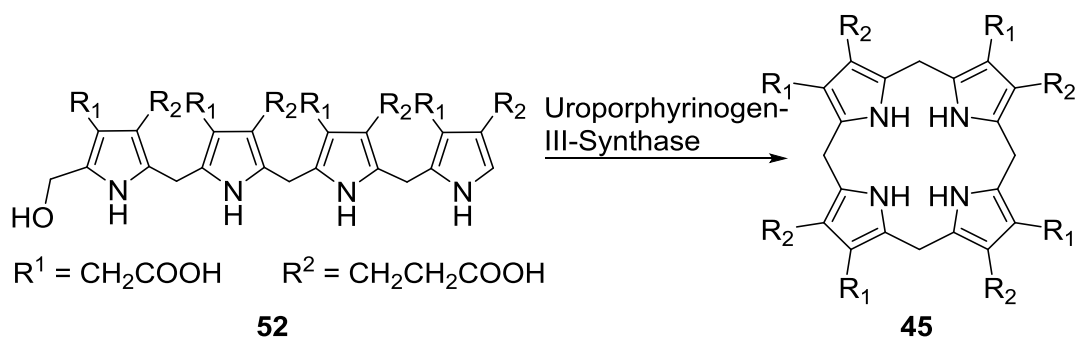
Die Biosynthese der verschiedenen Porphyrine und porphyrinähnlichen Verbindungen ist intensiv untersucht und es sind daraus verschiedene Syntheserouten entwickelt worden. Beim Menschen wird Häm (**32**) über die direkte Umwandlung vom Uroporphyrinogen-III (**45**) dargestellt (Schema 16 bis Schema 18). Das Uroporphyrinogen-III ist die Ausgangsverbindung zur Darstellung von Häm (**32**), Chlorophyll (**35**) (Schema 8), Cyanocobalamin (**46**), Coenzym F430 (**47**) und diversen anderen Strukturen und wird über einige Stufen aus dem Produkt Succinyl-CoA (**48**) des Citratcyclus gebildet (Schema 13 bis Schema 15). Die Umsetzungen finden in den mitochondriellen Intermembranräumen und im Zytosol statt. Andere Organismen können die Einzelreaktionen oder Ausgangssubstanzen variieren. Bei Pflanzen wird δ -Aminolävulinat (**49**) ausgehend von Glutaminsäure über den C5- bzw. Beale-Weg synthetisiert. Bei sulfatreduzierenden Bakterien und einigen Archaeen findet die Synthese zum Häm-d1 über die Bildung von Sirohäm statt ^[105].



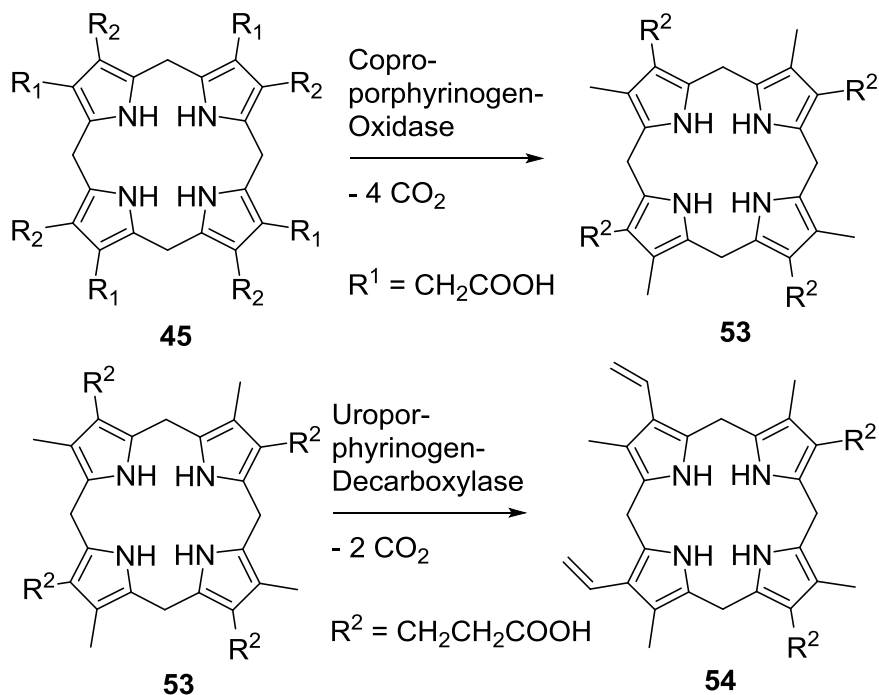
Schema 13: Succinyl-CoA (48) und die Aminosäure Glycin (50) wird über δ -Aminolävulinat (49) zum Pyrrolderivat Porphobilinogen (51) umgesetzt.



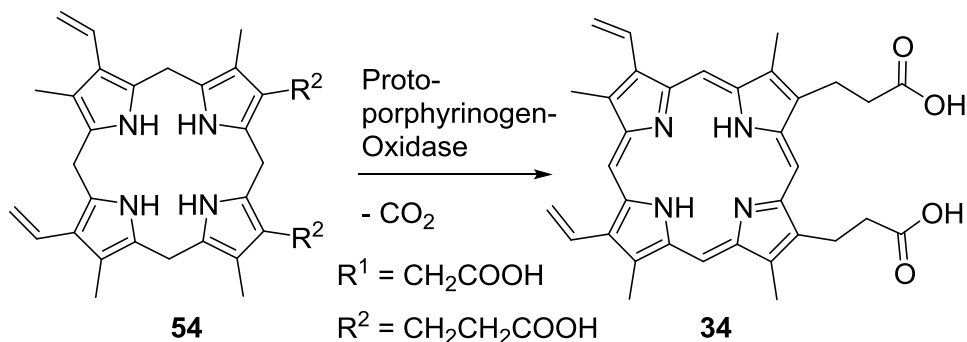
Schema 14: Die Porphobilinogene (51) werden durch Deaminierung zum Tetramer Uroporphyrinogen Typ I (52) verbunden.



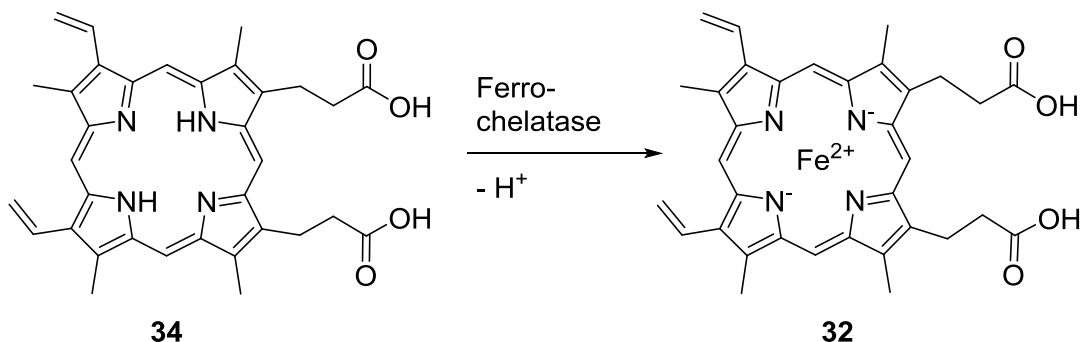
Schema 15: Das Uroporphyrinogen Typ I (52) cyclisiert durch Kondensation zum Uroporphyrinogen-III (45).



Schema 16: Das Uroporphyrinogen-III (45) wird durch Decarboxylierung zum Coproporphyrinogen III (53) bzw. Uroporphyrinogen (54) umgewandelt.

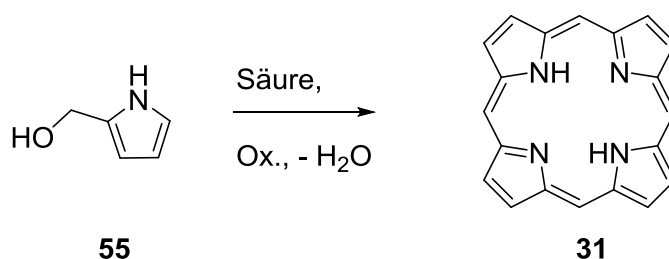


Schema 17: Das Uroporphyrinogen (54) wird zum Protoporphyrin IX (34) oxidiert.



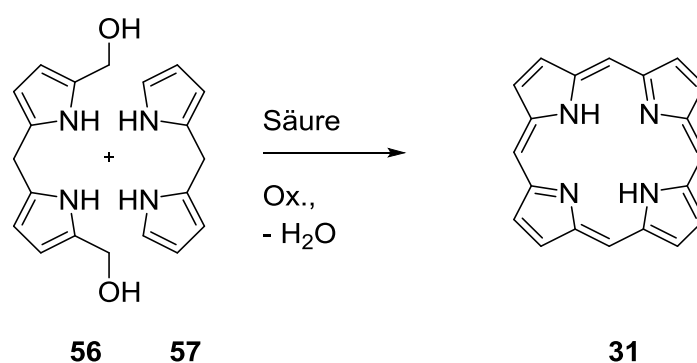
Schema 18: Das Protoporphyrin IX (34) wird mit Eisenionen zum Häm (32) komplexiert.

Porphyrine können auch synthetisch im Labor hergestellt werden. Porphyrine mit gleichen Substituenten können in einfachen Verfahren hergestellt werden (Schema 19). Beispielsweise werden für die Darstellung von Porphin nach dem Rothemund-Verfahren ^[106] 2-Hydroxymethylpyrrol (**55**) und eine Säure als Katalysator verwendet ^[107]. Die Reaktion funktioniert mit einer Vielzahl an verschiedene Säuren ^[108].



Schema 19: Synthese von Porphin (**31**) aus 2-Hydroxymethylpyrrol (**55**).

Die Darstellung von Porphyrinen mit unterschiedlichen Substituenten ist aufwendiger. Eine Methode ist die Darstellung der entsprechend substituierten Hydroxymethylbilane und anschließender Cyclisierung ^[109]. Die entsprechend substituierten Hydroxymethylbilane können neben den einzelnen Monomeren ^[110] auch durch Verwendung von zwei Dimeren (Schema 20) ^[111], zwei Monomeren und einem Dimer ^[112] oder einem Monomer und einem Trimer ^[113] dargestellt werden ^[114].

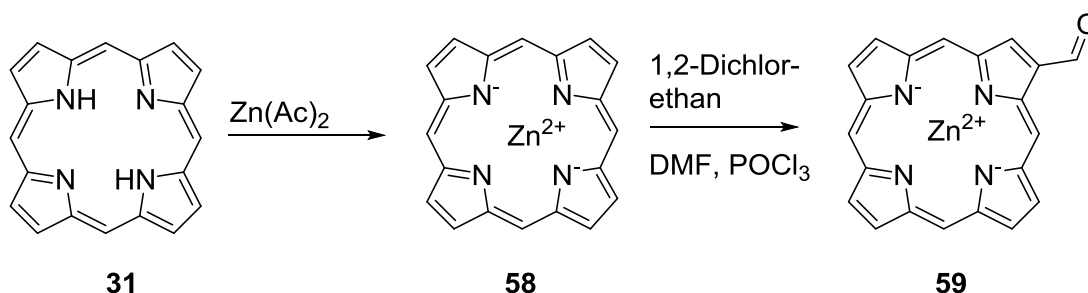


Schema 20: Synthese von Porphin (**31**) aus den beiden Pyrroldimeren 2,2'-Methylen-bis(1H-5-(2-hydroxy-methyl)pyrrol) (**56**) und 2,2'-Methylen-bis(1H-pyrrol) (**57**).

Eine andere Methode ist die Modifizierung eines bestehenden Porphyrins ^[115]. Bekannte Modifizierungen sind Alkylierung ^[116], Arylierung ^[117], Nitrierung ^[118], Formylierung (Schema 21) ^[119], Bromierung ^[120], Kreuz-Metathese-Reaktion an einer

Vinylgruppe ^[121] oder kupferfreie Sonogashira-Reaktion an Vinyl- oder Bromporphyrinen ^[122].

Es werden in der Literatur auch Strategien zur Darstellung von Porphyrinen mit Substituenten in β -Position beschrieben ^[123]. Ebenso sind Modifizierung des Porphyrins an der β -Position bekannt (Schema 21) ^[124]

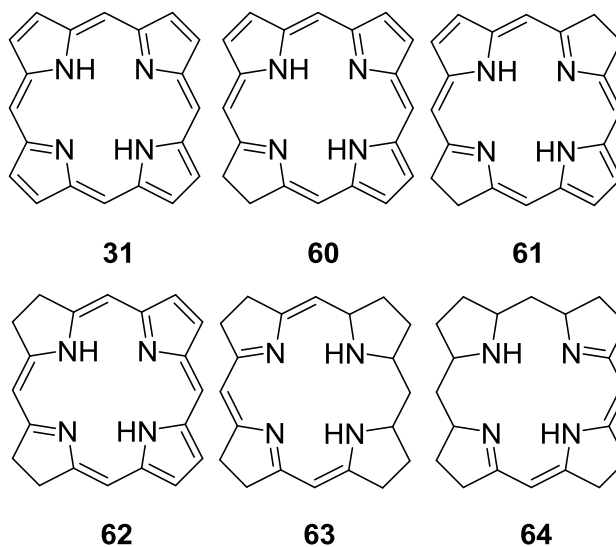


Schema 21: Vor Formylierung nach Vilsmeier von Porphin (**31**) zum 3-Formyl-21,23-porphyrin-Zink(II)-Komplex (**58**) müssen die pyrrolischen Protonen durch Austausch mit Zinkionen zum Zink-Porphyrin-Komplex (**59**) geschützt werden.

Bei der Modifizierung sind weitere unerwünschte Substituenten wahrscheinlich. Das aromatische System wird nicht ausreichend deaktiviert und die zusätzlich vorhandenen Doppelbindungen werden von dem aromatischen Teil des Porphyrinringes nicht beeinflusst. Das deshalb erhaltene Gemisch aus mehrfach formylierten Produkten ist auf Grund der geringen Unterschiede im chemischen Verhalten und bei den Lauf-faktoren der chromatographischen Auftrennung schwer voneinander zu trennen.

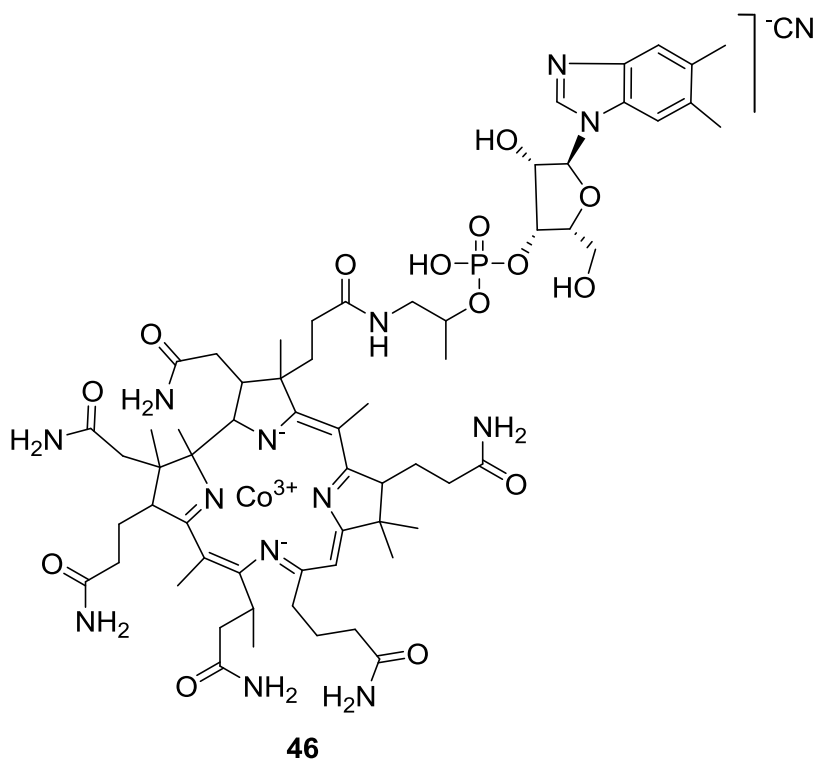
3.1.3 Porphyrinähnliche Strukturen

Neben Porphyrin gibt es noch eine ganze Reihe an porphyrinverwandten Molekülen, an denen einzelne Bestandteile verändert sind. Einige besitzen weniger π -Elektronen und weisen auch aliphatische Bereiche im Tetrapyrrol-System auf. Chlorin (**60**) hat 20, Bacteriochlorin (**61**) oder Isobacteriochlorin (**62**) 18, Corrin (**63**) 12 und Corphin (**64**) sogar nur noch 10 π -Elektronen (Schema 22). Die bekanntesten Chlorin-, Bacteriochlorin- bzw. Isobacteriochlorin-Verbindungen sind die entsprechenden Chlorophyll-derivate (**36**) ^[125] (Schema 8).



Schema 22: Porphin (**31**), Chorin (**60**), Bacteriochlorin (**61**), Isobacteriochlorin (**62**), Corrin (**63**), Corphin (**64**).

Vitamin B₁₂ (Schema 23) enthält einen Cobalt-Komplex mit Corrin als Liganden ^[126].

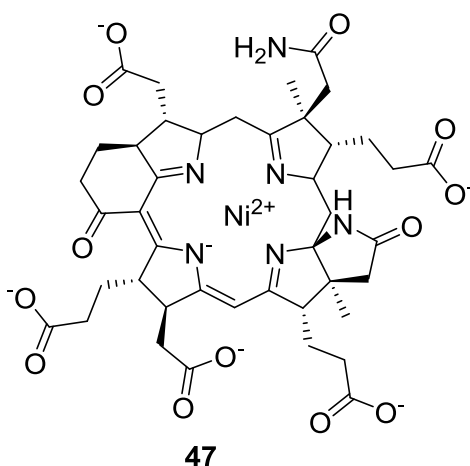


Schema 23: Cyanocobalamin (Vitamin B₁₂, **46**).

Als Vitamin B₁₂ werden verschiedene Cobalamine bezeichnet, die in Lebewesen vorkommen. Biologisch aktiv ist beispielsweise das Coenzym B₁₂, welches ein Cofaktor

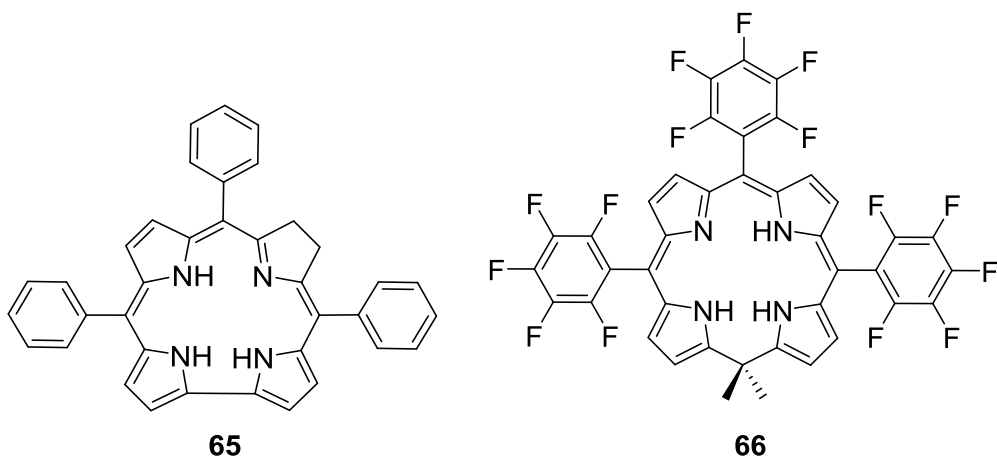
mehrerer Enzyme ist. Diese nehmen am Stoffwechsel der Aminosäuren teil. Andere nicht natürlich vorkommende Cobalamine, wie das Cyanocobalamin (**46**), werden mit zu den Vitaminen B₁₂ gezählt, weil diese leicht in natürlich vorkommendes reaktives Hydroxocobalamin überführt werden kann.

Einige methanogene Archaeen benutzen Coenzym F430 (**47**) (Schema 24), einen Nickel-Komplex des Corphins (**64**), welcher den letzten Schritt der Methanogenese katalysiert ^[127].



Schema 24: Coenzym F430 (**47**).

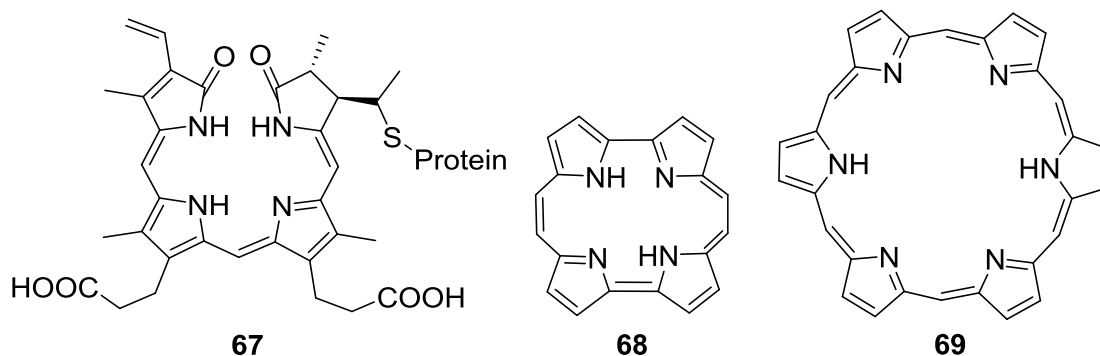
Bekannt sind auch porphyrinähnliche Verbindungen, bei denen das Ringsystem verändert wird. Bei Triphenylcorrol (**65**) entfällt eine Methin-Gruppe mit einem Phenylsubstituenten gegenüber dem Tetraphenylporphyrin (**33**) ^[128] (Schema 25).



Schema 25: 5,10,15-Triphenylcorrol (**65**) und 10,15,20-Pentafluorophenyl-5,5-dimethylphlorin (**66**).

Bei einigen Porphyrinderivaten wird die Methin- zur Methylen-Gruppe reduziert. Bei nur einer Gruppe wird die resultierende Verbindung als Phlorin (**66**, Schema 25) ^[129] und bei mehreren als Calixphyrinen ^[130] bezeichnet.

Phycocyanin (**67**, Schema 26) ist ein nicht cyclisches Porphyrinderivat, welches in der Photosynthese bei Blaualgen vorkommt ^[131].

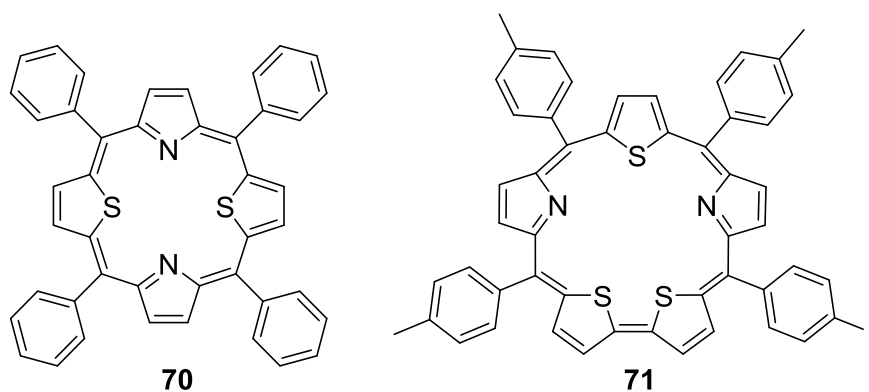


Schema 26: Phycocyanin (**67**), Porphycen (**68**) und Hexaphyrin (**69**).

Bei Porphycen (**68**, Schema 26) ist das Ringsystem anders angeordnet. Die Methinkohlenstoffe sind durch direkte Verbindung oder Ethenyl-Verbindungen ersetzt worden ^[132].

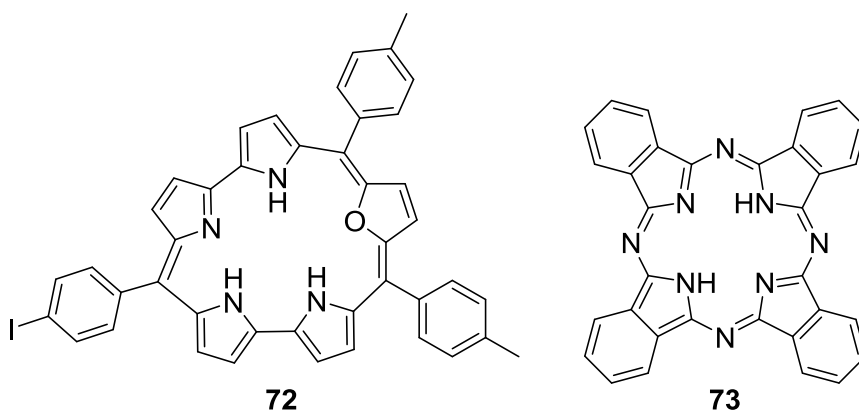
Bei Hexaphyrin (**69**, Schema 26) wird sechs statt der vier 2-Methylpyrrole verwendet. Dementsprechend hat das aromatische System 26 π -Elektronen ^[133].

Bekannt sind auch heterosubstituierte Porphyrine. Bei diesen Heteroporphyrinen werden entsprechende Thiophene wie beim 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-Dithiaporphyrin (**70**, Schema 27), Selenophen ^[134] oder Furane verwendet ^[135].



Schema 27: 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-dithiaporphyrin (**70**) und 5-(4-Iodophenyl)-10,15,20-tritolyl-25,27,29-trithiasapphyrin (**71**)

Bei Sapphyrinen wie dem 5-(4-Iodophenyl)-10,15,20-tritolyl-25,27,29-trithiasapphyrin (**71**, Schema 27) werden nicht nur Pyrrolyl- sondern auch Thiophenyl- oder bei Smaragdyrinen wie dem 19-(4-Iodophenyl)-5,10-ditolyl-25-oxasmaragdyrin (**72**, Schema 28) auch Furanyl-Einheiten verwendet ^[136].



Schema 28: 19-(4-Iodophenyl)-5,10-ditolyl-25-oxasmaragdyrin (**72**) und Phthalocyanin (**73**).

Ähnlichkeit weisen auch das Phthalocyanin (**73**, Schema 28) auf. Der Unterschied besteht in den Aza- statt Methin- und Benzopyrrol- statt Pyrrol-Einheiten. Phthalocyanine haben ein ähnliches Einsatzgebiet wie die Porphyrine ^[60].

3.2 Polymerisation

3.2.1 Die radikalische Polymerisation

In sehr vielen Fällen erfolgt die Darstellung der funktionalisierten Polymere über die radikalische Polymerisation. Diese kann in die Teilschritte Zerfall des Initiators, Initiation, Propagation und Termination unterteilt werden. In der Regel laufen diese Reaktionen exotherm und irreversibel ab. Diese Art der Polymerisation benötigt Monomere mit mindestens einer Doppelbindung oder einem gespannten Ringsystem und ist unempfindlich gegenüber Verunreinigungen, erzeugt hohe Molmassen bei kleinen Umsätzen und kann leicht durchgeführt werden.

Das für die Initiation benötigte ungepaarte Elektron wird durch homolytische Spaltung in Folge einer chemischen, thermischen oder photochemischen Anregung erzeugt. Meistens wird das Radikal durch einen Initiator gebildet (Abbildung 15), weil nur wenige Monomere bei den üblichen Reaktionsbedingungen selbstinitiiierend sind. Die gängigsten Initiatoren sind Peroxide, Hydroperoxide, Azo- oder Organometallverbindungen. Der aktivierte Initiator addiert sich unter Übertragung der Radikalfunktion an ein Monomer.

Das nun aktivierte Monomer kann weitere Additionsreaktionen eingehen. Das aktivierte Polymer, Monomer oder der Initiator kann mit einem weiteren aktivierten Molekül in einer Rekombination (Abbildung 15) oder Disproportionierung deaktiviert werden. Die Rekombination bezeichnet die Reaktion beider Radikaleigenschaften unter Bildung einer σ -Bindung. Die Disproportionierung drückt hingegen die Umlagerung einer Radikaleigenschaft auf ein anderes Radikal unter Bildung einer π - und einer σ -Bindung aus ^[137,138].

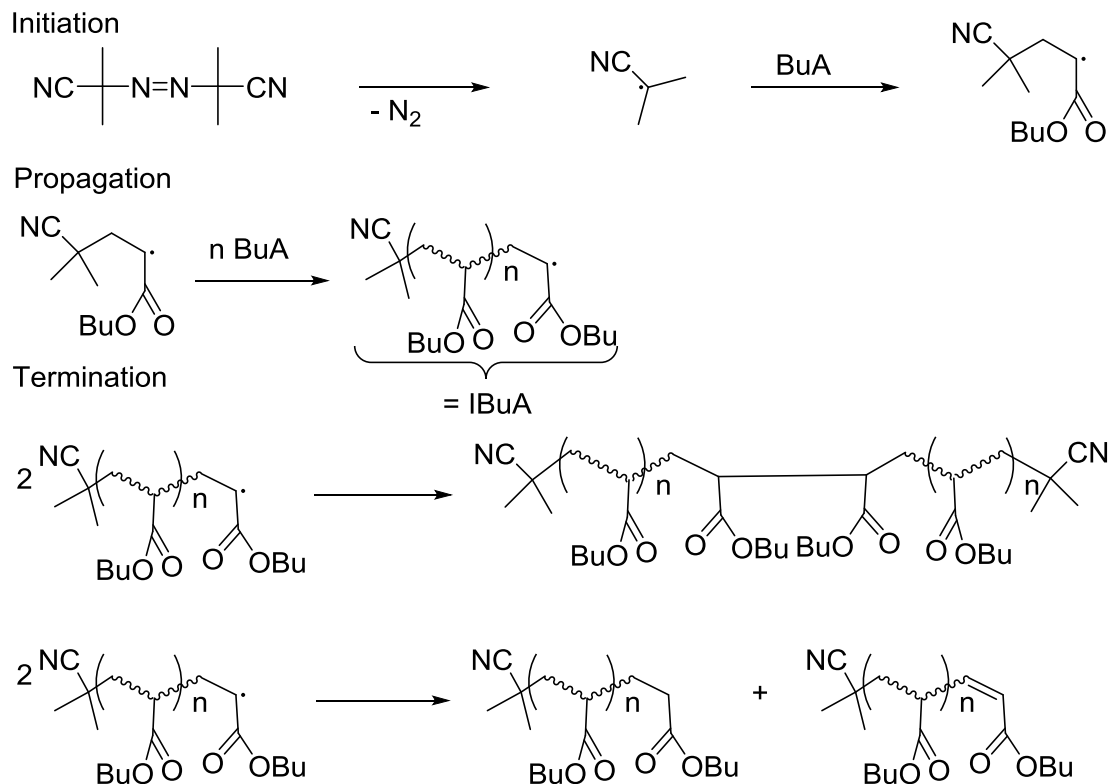
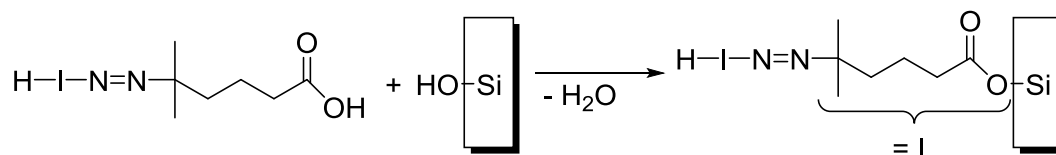
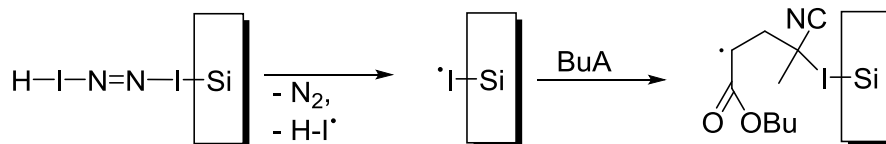


Abbildung 15: Mechanismus der radikalischen Polymerisation.

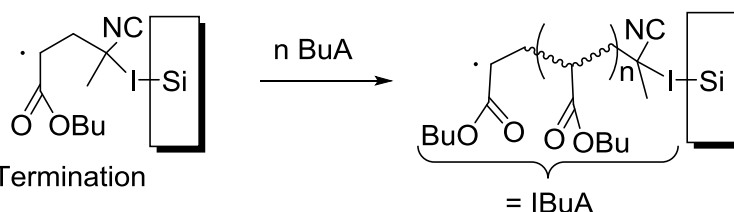
Der Mechanismus der radikalischen Polymerisation auf der Oberfläche (Abbildung 16) entspricht weitestgehend dem normalen Mechanismus der radikalischen Polymerisation (Abbildung 15). Auf Grund der eingeschränkten Beweglichkeit ist eine Terminierung zwischen zwei wachsenden Ketten weniger wahrscheinlich als eine Terminierung mit einem Bestandteil der Lösung wie einem Initiatorradikal.



Initiation



Propagation



Termination

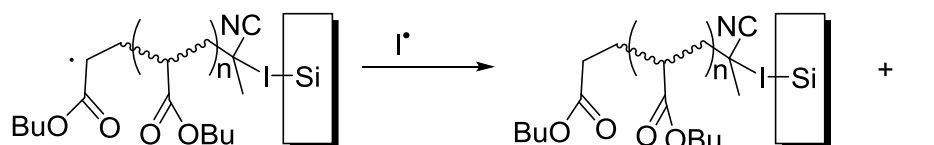
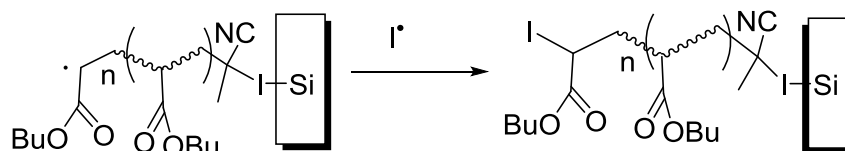


Abbildung 16: Mechanismus der radikalischen Polymerisation an der Oberfläche von Silicium.

3.2.2 Die kontrolliert radikalische Polymerisation

Normalerweise entstehen Polymerketten mit unterschiedlichen Molmassen. Ketten mit genau definierter Abfolge und Länge sind nur bei Kontrolle jeder einzelnen Anlagerungsreaktion wie bei der Merrifield-Synthese möglich. Zur Synthese von Polymeren mit enger Molmassenverteilung sind die ionische und die kontrolliert radikalische Polymerisation geeignet, wobei im Fall der ionischen Polymerisation von lebender Polymerisation gesprochen wird.

Nach Quirk und Lee gelten für die lebende Polymerisation folgende Kriterien ^[139].

Die Anzahl der wachsenden Polymerketten bleibt über die Zeit der Polymerisation gleich. Nach dem Start der Polymerisation findet keine weitere Initiierung oder Terminierung statt.

Die Polymerisation kann nach dem Verbrauch des Monomers durch neues Monomer fortgesetzt werden. Dementsprechend können Block-Copolymere durch Auswechseln des Monomers hergestellt werden.

Die Molmasse kann durch Zugabe von Monomer gesteuert werden. Die Polymerketten haben sehr ähnliche Kettenlängen und damit eine niedrige Polydispersität.

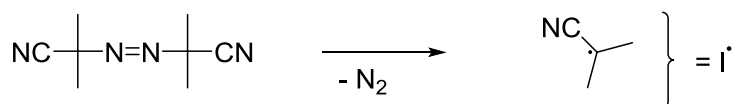
Bei der kontrolliert radikalischen Polymerisation werden Intermediatradikale gebildet, deren Lebensdauer viel höher als die der normalen Radikale der unkontrollierten Polymerisationen ist. Die Lebensdauer wird durch die häufig stattfindenden reversiblen Anlagerungen bei der Atom Transfer Radical Polymerization (ATRP) durch Alkylhalogenide und Metallhalogenkomplexe, bei der Nitroxide Mediated Polymerization (NMP) durch Alkoxyamine und beim Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer-Prozess (RAFT) meist durch Dithiobenzoate oder Thiocarbonate erhöht, welche die Initiierung beeinflussen und zu reversiblen Abbruchreaktionen führen. Durch diese reversiblen Abbruchreaktionen wird die Konzentration an polymerisationsfähigen Ketten, auch aktive Spezies genannt, klein gehalten. Rekombination oder Disproportionierung werden unwahrscheinlich. Die kontrolliert radikalische Polymerisation weist wie die ionische und im Gegensatz zur normalen ein lineares Molmassen-zu-Umsatz-Verhalten auf. Die angelagerte Kette kann in diesen Zustand nicht polymerisieren und wird als schlafende Spezies bezeichnet ^[140,141]. Es bildet sich ein dynamisches Gleichgewicht zwischen den aktiven und schlafenden Spezies aus. Aus diesen Gründen wird auch nur von quasilebender Polymerisation gesprochen. Wie die normale radikalische Polymerisation ist die kontrolliert radikalische Polymerisation weniger empfindlich gegen Verunreinigungen oder Wasser und funktioniert mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Monomeren.

3.2.3 Die RAFT-Polymerisation

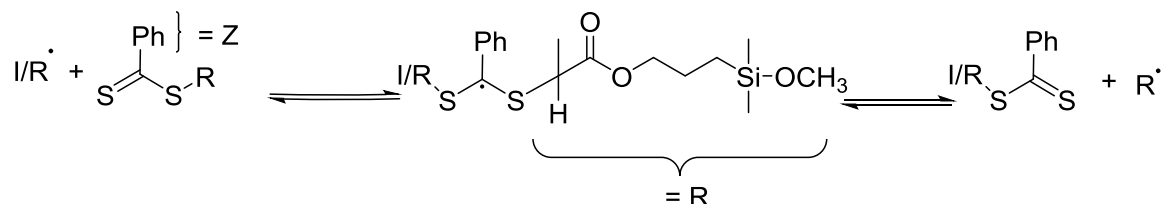
Die RAFT-Polymerisation wurde zuerst von Rizzardo et al. ^[142] beschrieben ^[140]. In dieser und späteren Veröffentlichungen ^[141,143] werden die grundlegenden Erkenntnisse um die RAFT-Synthese zusammengefasst.

Auf Grund des Verwendens von konventionellen Initiatoren funktioniert diese Art der Polymerisation mit einer Vielzahl an unterschiedlichen Monomeren. Beispielsweise können Monomere mit Fluor-, tertiärer Amin-, Carbonsäure-, Betain-, Alkohol-, Epoxid- oder Thiiran-Gruppe verwendet werden. Hingegen können primäre und sekundäre Amine bzw. Thiole die Polymerisation behindern ^[144].

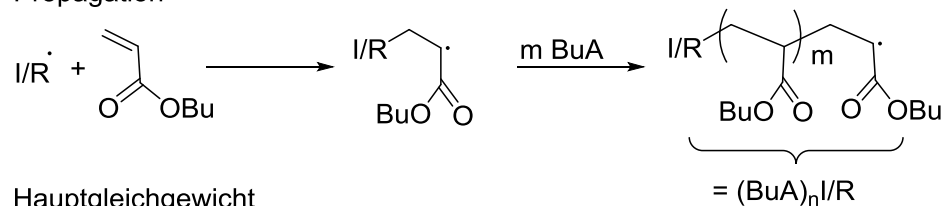
Initiation



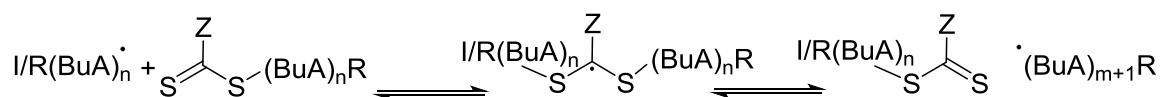
Vorgleichgewicht



Propagation



Hauptgleichgewicht



Termination

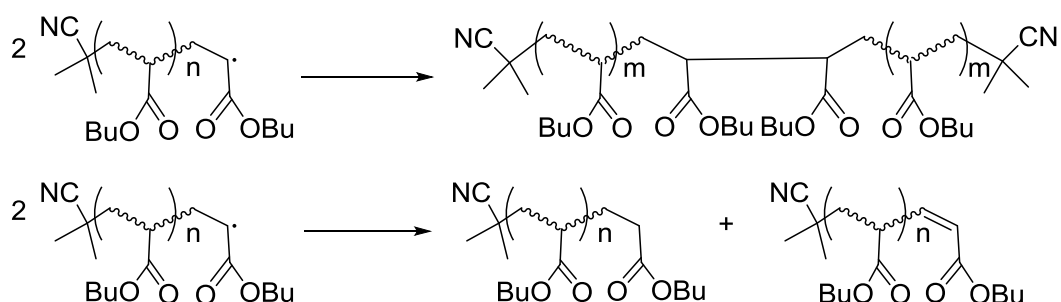


Abbildung 17: Mechanismus der RAFT-Polymerisation anhand von *n*-Butylacrylat (27) und RAFT-Reagenz 25.

Der Mechanismus der RAFT-Polymerisation an der Oberfläche von Silicium (Abbildung 18) entspricht dem normalen Mechanismus der RAFT-Polymerisation (Abbildung 17).

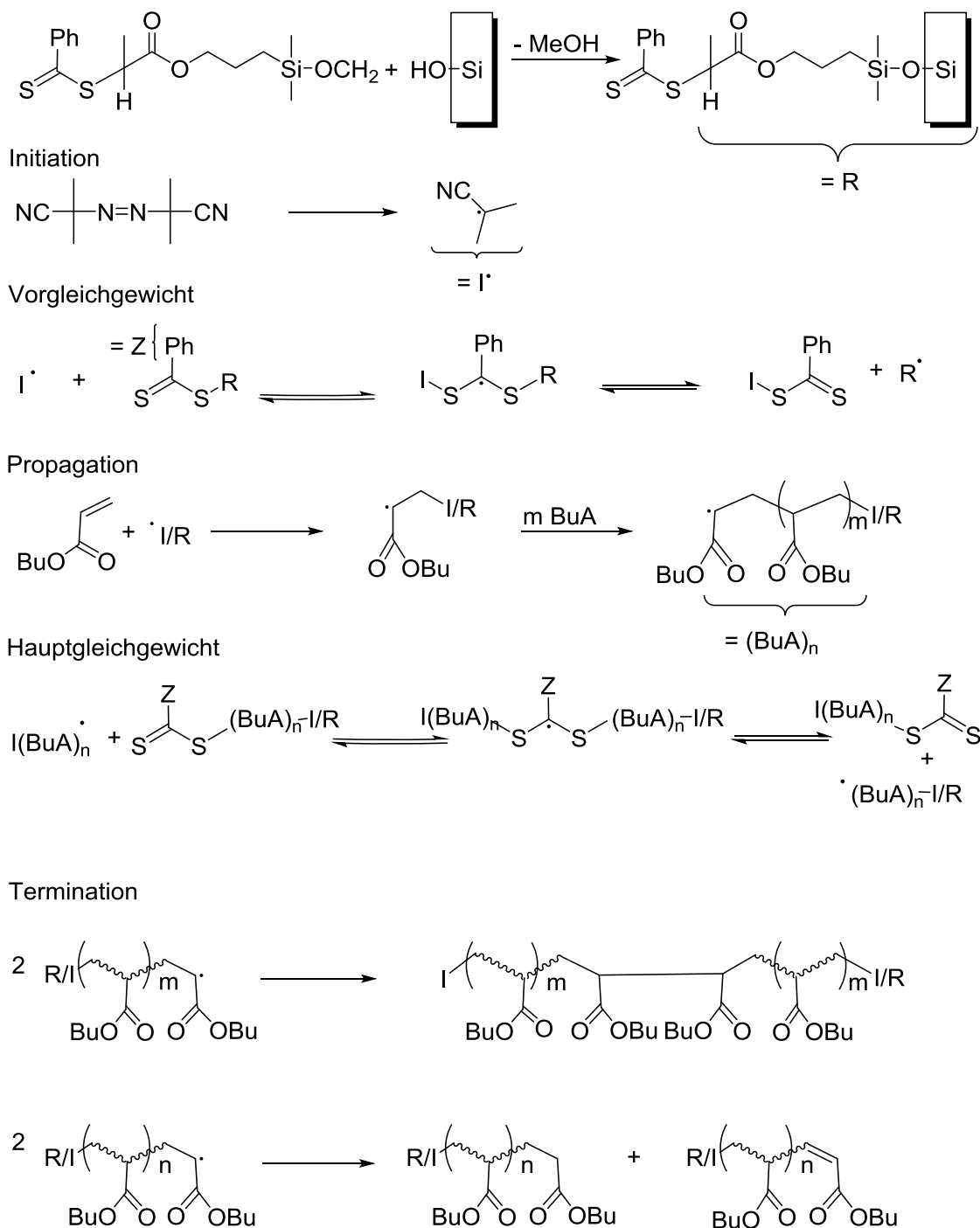


Abbildung 18: Mechanismus der RAFT-Polymerisation anhand von *n*-Butylacrylat (**27**) und RAFT-Reagenz **25**, welches an eine Siliciumoberfläche angebunden worden ist.

Dieser allgemeine Aufbau des RAFT-Reagenzes weist Unterschiede in den X-, Z- und R-Gruppen auf. Durch Kombination der unterschiedlichsten Gruppen kann das RAFT-Reagenz auf die entsprechenden Polymerisationen eingestellt bzw. optimiert werden

Die meisten veröffentlichten RAFT-Reagenzien basieren auf einer Thiocarbonylthio-Struktur mit Schwefel als X-Substituent. Dieses sind Dithioester und Trithiocarbonate, aber auch Dithiocarbamate und Xanthate.

Als Z-Gruppe werden die aktivierenden Substituenten bezeichnet. Sie beeinflussen über die Radikalstabilität die Additions- und Fragmentierungsgeschwindigkeit. Ein Phenylrest weist eine sehr hohe Reaktivität, Heteroatome weisen in direkter Nachbarschaft zu dem X-Substituenten zur Schwefel-Gruppe hingegen nur eine geringe Reaktivität auf ^[146].

Die R-Gruppe beinhaltet die reinitiiierende Abgangsgruppe. Das Radikal dieser Abgangsgruppe weist im Idealfall eine hohe Stabilität auf und ist dem Monomer ähnlich, um mit diesem polymerisieren zu können. Eine hohe Stabilität kann durch Verwenden von Substituenten mit einem positiven induktiven Effekt erreicht werden. Die Bindung zur X-Gruppe ist schwach. Die Abgangsgruppe R wird nur gebildet, wenn die Stabilität von dessen Radikal höher als die des Polymerradikals ist ^[146]. Bis zum vollständigen erstmaligen Abtrennen der Abgangsgruppe wird das Gleichgewicht zwischen aktiver und schlafender Spezies als Vor- und danach als Hauptgleichgewicht bezeichnet.

3.2.4 Molmassenverteilung

Normalerweise entstehen Polymerketten mit unterschiedlichen Molmassen. Ketten mit genau definierter Abfolge und Länge sind nur bei Kontrolle jeder einzelnen Anlagerungsreaktion wie bei der Merrifield-Synthese möglich. Zur Beschreibung der Molmasse wird der zahlenmittlere, gewichtsmittlere oder zentrifugenmittlere Wert angegeben. Hosemann und Schramek ^[147] beschrieben die Polymerverteilung mathematisch (Formel 1). Es kann auch die zahlenmittlere (Formel 2), gewichtsmittlere (Formel 3) und zentrifugenmittlere Molmasse (Formel 4) berechnet werden. Der Quotient der gewichtsmittleren und zahlenmittleren Molmasse, auch Polydispersität genannt, gibt die Uneinheitlichkeit der Verteilung an ^[148].

Formel 1: Polymerverteilung nach Hosemann und Schramek ^[147].

$$w(M) = C B^{(k+1)/C} \Gamma^{-1} \left[\frac{k+1}{C} \right] M^k \exp(-B M^C)$$

$w(M)$	Molmassenverteilung
M	Molmasse
k	Anzahl der Fraktionen
B, C	Parameter

Formel 2: Berechnung der zahlenmittleren Molmasse (M_n) nach Hosemann und Schramek ^[147].

$$M_n = \Gamma \left[\frac{k+1}{C} \right] \Gamma^{-1} \left(\frac{k}{C} \right) B^{\left(\frac{1}{C} \right)}$$

Formel 3: Berechnung der gewichtsmittleren Molmasse (M_w) nach Hosemann und Schramek ^[147].

$$M_w = \Gamma \left[\frac{k+2}{C} \right] \Gamma^{-1} \left(\frac{k+1}{C} \right) B^{\left(\frac{1}{C} \right)}$$

Formel 4: Berechnung der zentrifugemittleren Molmasse (M_z) nach Hosemann und Schramek ^[147].

$$M_z = \Gamma \left[\frac{k+3}{C} \right] \Gamma^{-1} \left(\frac{k+2}{C} \right) B^{\left(\frac{1}{C} \right)}$$

Der Parameter C gibt die Verteilung der einzelnen Molmassen wieder. Am häufigsten kommt die Schulz-Flory-Verteilung vor. Diese kommt beispielsweise bei einer radikalischen Polymerisation heraus und hat einen Parameterwert von 1. Terminierung und spätere weitere Initiierung sorgen für eine unsymmetrische Verteilung und die Polydispersität liegt über 1,5. Eine ionische Polymerisation resultiert in einer Poisson-Verteilung mit einer Polydispersität von 1,0 und einem Wert des Parameters C von 2. Die Breite der Funktion wird mit steigendem Polymerisationsgrad immer enger. Die Polydispersität liegt unterhalb von 1,5. Im Bereich von 0,1 bis 0,5 von C sind die einzelnen Molmassen sehr unterschiedlich und die Polydispersitätswerte sind hoch, typisch sind 4 bis 10. Die Verteilung entspricht einer breiten Wurzelverteilung. Entsprechende Polymere werden durch eine koordinative Polymerisation hergestellt ^[149].

3.2.5 Copolymere

Die Wiederholungseinheiten können aus nur einer oder zwei und mehr Sorten von Wiederholungseinheiten aufgebaut sein. Dementsprechend werden diese als Homopolymer oder Copolymer bezeichnet. Bei verschiedenen Monomersorten können diese unterschiedlich eingebaut werden. Es wird zwischen statistischen Copolymeren, alternierenden Copolymeren, Blockcopolymeren, und Propfocopolymeren unterschieden. Die unterschiedliche Verteilung resultiert aus den verschiedenen Reaktionen der aktiven Spezies mit einem gleichen Monomer, dem Homowachstum, oder einem anderen Monomer, dem Kreuzwachstum. Am häufigsten wird für diese Betrachtung das

Terminalmodell verwendet, bei dem nur die aktive Endgruppe der Kette als aktive Spezies betrachtet wird. Der Copolymerisationsparameter r (Formel 5) gibt das Geschwindigkeitsverhältnis zwischen Homopolymerisation und Kreuzpolymerisation an.

Formel 5: r -Werte.

$$r = \frac{k_1}{k_2}$$

r	Copolymerisationsparameter
k_1	Reaktiongeschwindigkeitskonstante Monomer 1
k_2	Reaktiongeschwindigkeitskonstante Monomer 2

Dabei kann es zu keiner Bevorzugung einer Polymerisationsart kommen ($r = 1$), der Bevorzugung ($r < 1$) bis zur alleinigen Ausprägung der Kreuzpolymerisation ($r = \infty$) oder dass die Kreuzpolymerisation seltener ($r > 1$) bis gar nicht gegenüber der Homopolymerisation ($r = 0$) stattfindet.

Formel 6: Geschwindigkeitskonstante des ersten Monomers.

$$r_1 = \frac{k_{11}}{k_{12}} = \frac{P_1^* Q_1^* (-e_1^* e_1)}{P_1^* Q_2^* (-e_1^* e_2)} = \frac{Q_1}{Q_2} e^{-e_1(e_2 - e_1)}$$

r_1	Copolymerisationsparameter Monomer 1
k_{11}	Reaktiongeschwindigkeitskonstante Endgruppe Monomer 1 zu Monomer 1
k_{12}	Reaktiongeschwindigkeitskonstante Endgruppe Monomer 1 zu Monomer 2
P	wachsende Polymerkette oder Polymer
Q	Resonanzterm aus Q-e-Schema
e	Polaritätsterm aus Q-e-Schema

Formel 7: Geschwindigkeitskonstante des zweiten Monomers.

$$r_2 = \frac{k_{22}}{k_{21}} = \frac{P_2^* Q_2^* (-e_2^* e_2)}{P_2^* Q_1^* (-e_2^* e_1)} = \frac{Q_2}{Q_1} e^{-e_2(e_2 - e_1)}$$

Die Reaktivitäten r_1 (Formel 6) und r_2 (Formel 7) von Monomeren können nach dem Q-e-Schema von Alfrey und Price^[148] angegeben werden. Der P -Wert ist proportional der Reaktivität des Radikals und der Q -Wert der Reaktivität des Monomers. Der e_1 -Wert gibt die effektive Polarität des Kettenradikals mit einem Monomerradikal als reaktive Endgruppe und e_2 die Polarität an der Doppelbindung des addierenden

Monomers wieder. Andere Effekte wie sterische Hinderung, Druck- und Temperaturabhängigkeit oder Einfluss des Lösungsmittels werden nicht betrachtet.

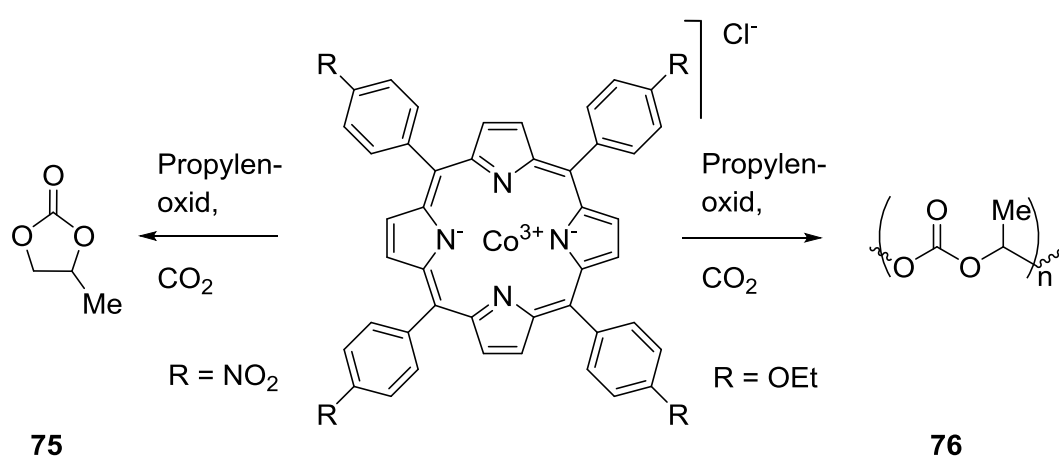
Monomere mit einem Q-Wert unterhalb 0.35 werden als schlecht resonanzstabilisierte Radikale aufgefasst, die aus reaktiven Monomeren gebildet werden. Oberhalb von 0.35 wird eine gute Resonanzstabilität angenommen. Gute Copolymerisation wird bei ähnlichen resonanzstabilisierten Radikalen mit unterschiedlicher Polarität angenommen. Unterschiedlich resonanzstabile Monomere können nur bei starker und unterschiedlicher Polarität copolymerisieren.

Tabelle 2: Auflistung einer Auswahl von Q-e-Werten verschiedener Monomere ^[61].

Monomer	Q-Wert	e-Wert
4-VinTPP (87)	0.85 ^[150]	0.24
<i>n</i> -Butylacrylat (27)	0.38	0.85
Methylacrylat	0.45	0.64
Methylbutylacrylat	0.82	0.28
Methylmethacrylat	0.78	0.40
4-Vinylpyridin (29)	2.47	0.84
Polybutadien	1.70	- 0.5
Isopren	1.99	- 0.55
Vinylmethylsulfid	0.42	- 1.66
Vinylethylether	0.02	- 1.80
Styrol (26)	1.0	- 0.80

3.3 Porphyrine als Polymerisationkatalysatoren

In der Literatur werden Metall-Porphyrinkomplexe bei der Polymerisation von Ethylenoxid und Lactiden ^[151] oder Propylenoxid und Kohlendioxid eingesetzt ^[152]. In den meisten Fällen dient das Porphyrin als Gaststruktur für einen Metall-Ion-Katalysator. Aber auch die Substituenten können einen Einfluss auf das Produkt haben ^[152]. Bei Anderson et al. ^[152] findet mit dem Nitrophenyl-Substituenten am Kobalt-Porphyrin-Komplex **74** die Cyclisierung zum 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on (**75**) und bei den Alkoxyphenyl-Gruppen die Polymerisation zum Polypropylen碳酸 (**76**) statt (Schema 29) ^[152].

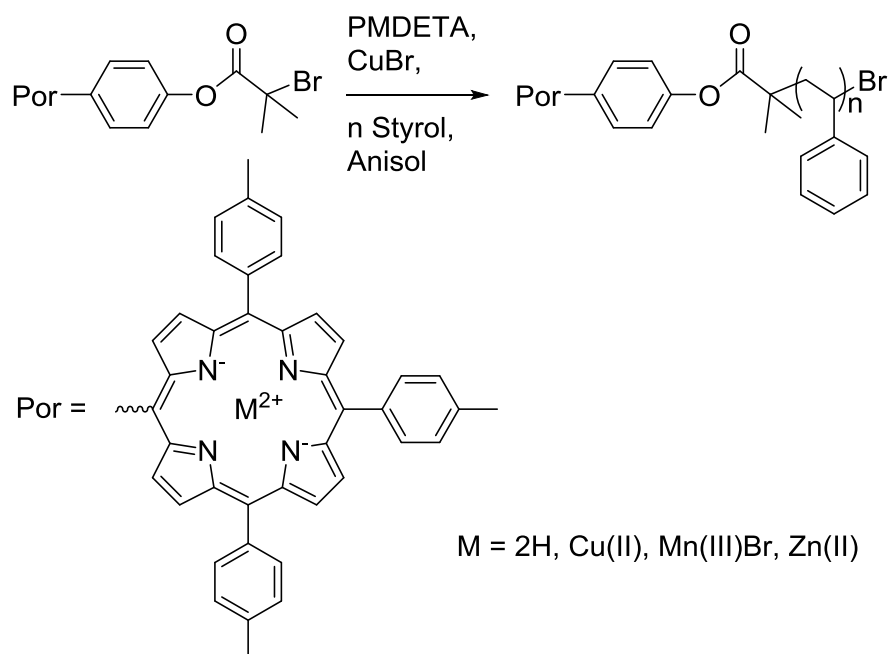


Schema 29: Bevorzugung der Cyclisierung oder Polymerisation auf Grund der unterschiedlichen Substituenten am Porphyrin-Kobalt-Komplex ^[152].

Shanmugam et al. ^[153] haben verschiedene Metall-Porphyrine als Photoinitiator in der RAFT-Polymerisation untersucht. Nur bei dem Zink-Porphyrin-Komplex **96**, aber nicht den Nickel(II)-, Cobalt(II)- oder Eisen(III)-Porphyrin-Komplexen und dem Trithiocarbonat-RAFT-Reagenz hat die Polymerisation bei Bestrahlung stattgefunden. Dieses ist bei einem Porphyrin mit einem Trithiocarbonat-RAFT-Substituenten mit ähnlichem Ergebnis wiederholt worden ^[154].

Eine kontrolliert radikalische Polymerisation in Gegenwart von Porphyrin ist möglich. Die Polymerisation von Styrol (**26**) nach dem ATRP-Mechanismus in Gegenwart von Porphyrinen wie dem 5-(Phenyloxocarboxy-1-brom-1methylethyl)-10,15,20-tris(4-methylphenyl)-21,23-porphyrin-zink(II) (**77**, Schema 30) ist auf Grund der leichten Chelatisierung des Metalls schwierig. Es werden zwei Äquivalente an Metallionen benötigt ^[155]. Jedoch gibt es Beispiele, bei denen Porphyrine als ATRP-Reagenz einge-

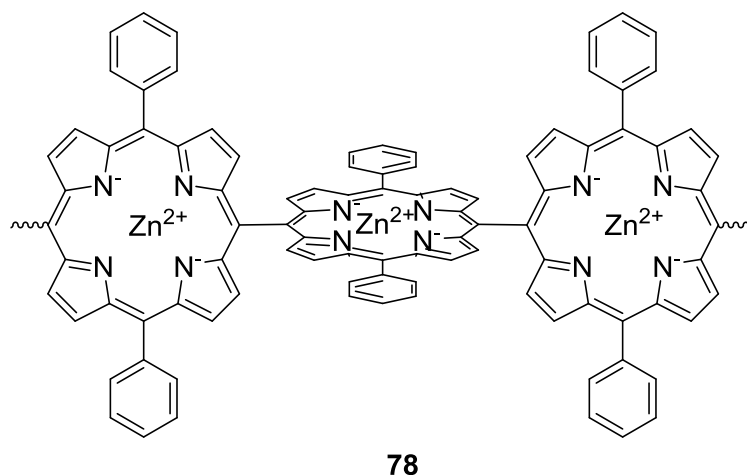
setzt worden sind ^[156]. Über RAFT-Polymerisation sind beispielweise vierarmige Sternpolymere hergestellt worden ^[157].



Schema 30: ATRP-Polymerisation von Styrol (**26**) in Gegenwart von Porphyrinen ^[155].

3.4 Porphyrine immobilisiert in Polymeren

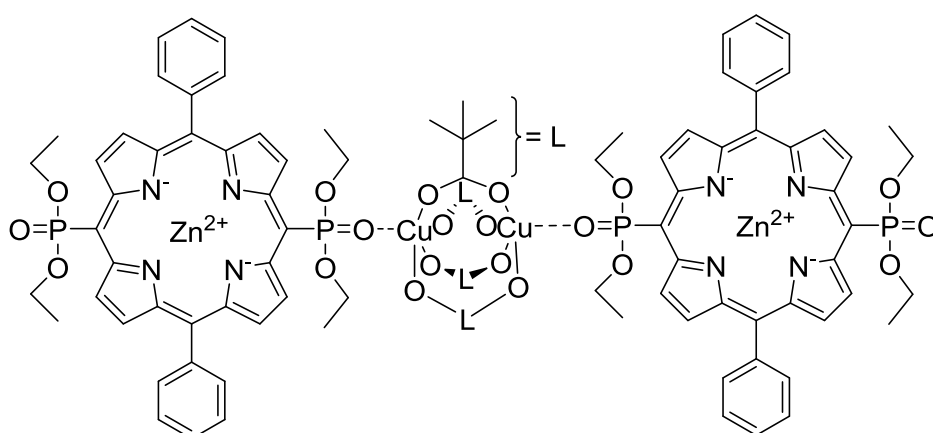
Von Porphyrinen sind auch supramolekulare Strukturen bekannt ^[158]. Aratani et al. haben ein *meso-meso*-verbundenes Porphyrinpolymer **78** synthetisiert ^[159,160] (Schema 31). Allerdings bildet dieses kein konjugiertes System über die Porphyrin-Bausteine aus.



Schema 31: Polymer aus 10,20-Diphenylporphyrin **78** ^[159,160].

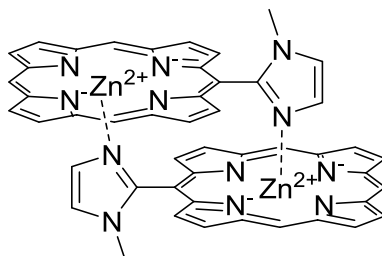
Es gibt auch eine Reihe von Porphyrinen, die über Acetyl-, Naphthyl-, Phenyl-, Thienyl-, Furyl- oder Amin-Spacergruppen verbunden sind ^[161,162].

Einige 5,15-Bis(diethoxyphosphoryl)-10,20-diphenylporphyrin-zink(II)-Komplexe (**79**) konnten über Dimethylcyano-tetrapivalat-dikupfer-Komplexe (**80**) ^[163] (Schema 32) oder 5,15-Bis(4-carboxyphenyl)-10,20-dipyridylporphyrin über Mangan(III)acetat ^[164] zu einem linearem Koordinationspolymer verknüpft werden. Über diese Methode ist die Bildung von Mikrostrukturen möglich ^[165].



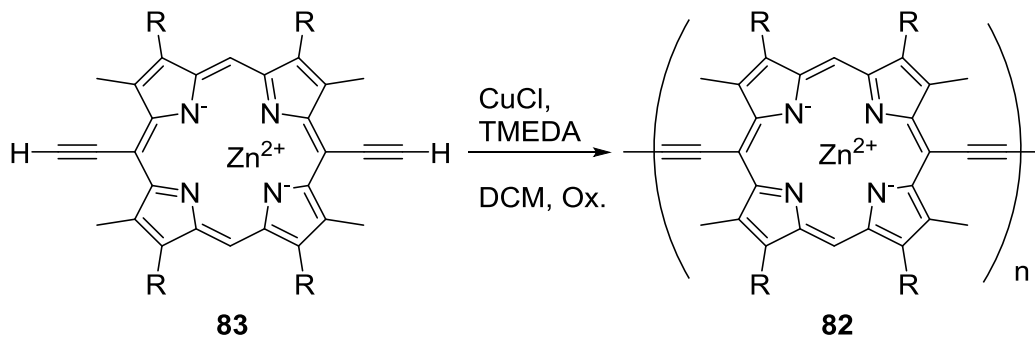
Schema 32: Polymere aus 5,15-Bis(diethoxyphosphoryl)-10,20-diphenylporphyrin-zink(II) (**79**) und Dimethylcyano-tetrapivalat-dikupfer-Komplex (**80**) ^[163].

Die Verknüpfung kann statt an den *meso*-Substituenten auch über einen Pyrimidin-5-carboxylat-Linker am Zentralatom ^[166] oder über die 1-Methyl-2-imidazol-Gruppe bei 5-(1-Methyl-2-Imidazolyl)-10,20-bis(2-methoxycarbonylethyl)porphyrin **81** ^[167] (Schema 33) stattfinden.



Schema 33: Vernetzung von 5-(1-Methyl-2-imidazolyl)-10,20-bis(2-methoxycarbonylethyl)porphyrin (**81**) über Metallkomplexierung ^[167].

Weitere Dimerisierungen erfolgen über Säure-Base-Substituenten ^[168], sekundäre Aminbildung ^[169], Pyridin (**22**) ^[170], Oxidationsmittel und Metalkatalysatoren ^[159,160], Ethenylgruppen-Kondensation ^[171] oder Kupplungsreaktionen ^[172–174] (Schema 34).

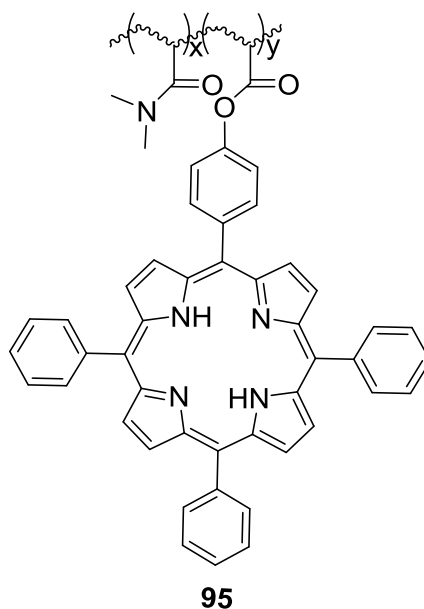


Schema 34: Polymerisation zum 5,15-Diethinyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Komplex-Polymer **82** aus einem 5,15-Diethinyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Komplex **83** mittels Glaser-Hay-Kupplung ^[172,173].

Porphyrine werden auch über radikalische Polymerisation verbunden. Homopolymerisation von 5-(4-(Methacryloyloxy)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**84**), 5-(4-(Acryloyloxy)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**85**) ^[175], 5-(Methacrylamidophenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**86**) und 5-(4-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**87**) ^[150,176,177] sind bekannt, wobei die Homopolymerisation von 5-(4-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**87**) nach Pomogailo et al. ^[178] bei Normaldruck nicht erfolgt.

Kajiwara et al. ^[150] führten die Polymerisation unter hohem Vakuum durch. Sterische Hinderung, abnehmende Löslichkeit und Wechselwirkungen zwischen den π -Systemen begrenzen die Polymerisation ^[161].

Ebenfalls bekannt sind Copolymere aus 5-(*p*-Acryloyloxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**88**) (Schema 35) und *N,N*-Dimethylacrylamid (**89**) ^[179] (Schema 35), 5-(4-(Methacryloyloxy)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**84**) mit Methylmethacrylat ^[175], Protoporphyrin-IX (**34**) bzw. Tetrastyrylporphyrin (**90**) mit Styrol (**26**) und Divinylbenzol (**91**) ^[180,181], 5,10,15,20-Tetrathienylporphyrin (**92**) mit Polythiophen (**41**) ^[91,182] oder 5,10,15,20-Tetra(4-(allyloxy)phenyl)porphyrin (**93**) mit Vinylsilsesquioxan ^[94]. Auch wird die Polymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) in Gegenwart von Cobalt(II)-Protoporphyrin IX (**94**) vorgestellt ^[183].



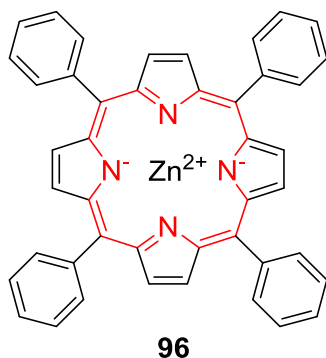
Schema 35: Copolymer **95** aus 5-(*p*-Acryloyloxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**88**) und *N,N*-Dimethylacrylamid (**89**).

Auch polymeranaloge Modifizierungen sind bekannt. Yamakita et al. ^[78] haben Protoporphyrin IX (**34**) an ein Chlormethylstyrol-Copolymer angebunden.

In der Literatur ist nur wenig über die Copolymerisation von 5-(4-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**87**) bekannt. Es ist mit Styrol, Methylmethacrylat und Acrylnitril ^[178] sowie Vinylpyridin, Sulfonstyrol und Natriumstyrolsulfonat ^[177] copolymerisiert worden.

3.5 Porphyrin-Metall-Komplexe

Es sind verschiedene mit Metallen komplexierte Porphyrine bekannt. Diese werden durch Austausch der beiden aciden Protonen gegen Metallionen erhalten. Von Gold-^[117], Eisen-^[184], Kupfer-^[119], Magnesium-^[120], Aluminium-^[185], Mangan-^[177], Zink- **96**^[186] (Schema 36), Kobalt-^[187] und Nickel-Porphyrin-Komplexen^[119] ist berichtet worden.



Schema 36: Modell über das cyclisch konjugierte 16-Zentren-System (rot) mit 18 π -Elektronen des 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Komplexs (**96**).

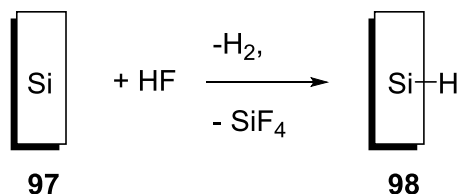
Mit dem Einbringen von Zink in das Porphyrin entsteht ein cyclisch konjugiertes 16-Zentren-System mit 18 π -Elektronen (Schema 36). Die vier Stickstoffatome sind gleichwertig und das metallierte Porphyrin kann nun über eine D_{4h} Symmetrie beschrieben werden. Die Dipol-Übergänge sind ebenfalls gleich. Der Einfluß eines zentralen Metallatoms auf das Porphyrin erfolgt über die Konjugation eines p-Orbitals mit den π -Orbitalen des Ringes. Nur die a_{2u} -Symmetrie des HOMOs wird von dem Metall auf Grund der Elektronendichte an dieser Stelle beeinflusst. Die energetische Lage dieses Orbitals steigt mit der fallenden Elektronegativität des Metalls. Das Absorptionsspektrum wird intensiver und bathochrom verschoben^[188]. Das Energiespektrum ähnelt dem der Porphyrine. Eine Verdopplung der Übergänge wie bei den normalen Porphyrinen findet aber nicht mehr statt.^[73] Das Verhältnis der Intensitäten der Q-Banden gibt Aufschluss über die Stabilität des insertierten Metalls. Bei den festangebundenen Metallen, die in der Aromatenebene liegen, ist der 0-1-Übergang intensiver. Liegen die Metalle außerhalb der Ebene ist der 0-0 Übergang bevorzugt^[74].

3.6 Oberflächenmodifizierung

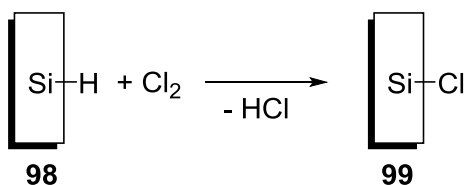
3.6.1 Aktivierung von Silicium

In der Forschung werden Siliciumoberflächen sehr häufig für Oberflächenmodifizierung verwendet. Aufgrund der Verwendung in der Halbleiterindustrie und der dort geforderten hohen Reinheit sind sie eingehend untersucht. Der unmodifizierte Siliciumwafer **97** besteht nur aus Siliciumatomen und zeigt deswegen bei Untersuchungen mit spektroskopischen Methoden fast kein Eigenspektrum. Das Silicium liegt in einer kubischen Diamantstruktur vor ^[189]. Die Bindungsenergie zwischen Silicium ist mit 230 kJ/mol niedrig und die Bindungsenergie zu den anderen Elementen ist höher. Silicium weist eine Affinität zu elektronegativeren Elementen auf. Die Bindungsenergie zu Sauerstoff ist mit 368 kJ/mol höher als die zu Kohlenstoff mit 290 kJ/mol ^[190].

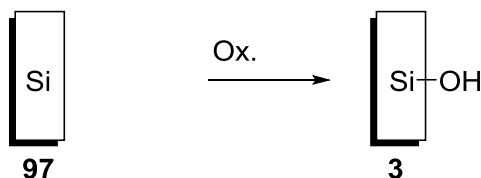
Im Laufe der Zeit sind mehrere Methoden zur Modifizierung der Siliciumoberfläche entwickelt worden ^[191]. Es konnten Siliciumverbindungen mit Wasserstoff (Schema 37), Sauerstoff (Schema 39), Stickstoff, Kohlenstoff (Schema 40 bis Schema 46), Schwefel und Halogenen (Schema 38) gebildet werden. Mit Metallen entstehen Silicide. Bei der Behandlung einer Siliciumoberfläche mit Fluorwasserstoff werden Silan-Gruppen auf der Oberfläche des Siliciumwafers **98** und Siliciumfluorid, welches abgetrennt wird, gebildet (Schema 37). Die Silan-Gruppe kann weiter modifiziert werden. Mit einem Chlorierungsmittel, wie elementarem Chlor oder Phosphorpentachlorid, und einem Initiator oder thermischer Spaltung lassen sich Chlorsilan-Gruppen auf dem Siliciumwafer **99** darstellen (Schema 38). Die Siliciumoberfläche kann außerdem mit Hilfe eines Oxidationsmittels wie Caroscher Säure zu Hydroxysilan-Gruppen auf der Oberfläche des Siliciumwafers **3** oxidiert werden (Schema 39).



Schema 37: Aktivierung der Siliciumoberfläche des Wafers **97** mit Fluorwasserstoff unter Ausbildung reaktiverer Silan-Gruppen und Abspaltung von Siliciumfluorid.



Schema 38: Ausbildung der Chlorsilan-Gruppe des Siliciumwafers **99** über die Chlorierung der Hydrosilan-Gruppe des Siliciumwafers **98**.

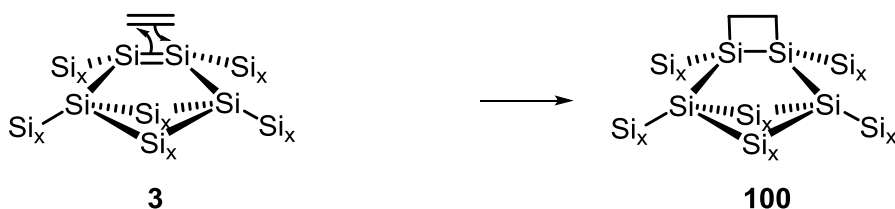


Schema 39: Oxidation der Siliciumatome auf der Oberfläche des Wafers **97** zu Hydroxysilan-Gruppen (Siliciumwafers **3**).

3.6.2 Funktionalisierung von aktiviertem Silicium mit organischen Substituenten

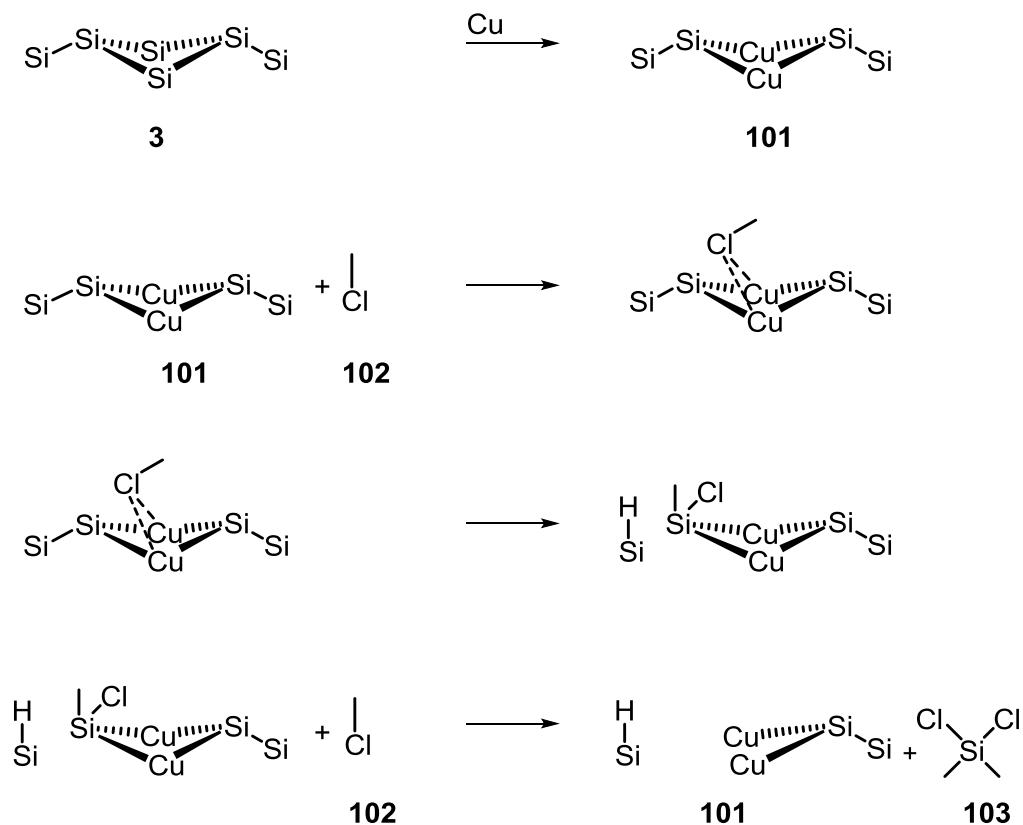
Organische Silicium-Kohlenstoff-Bindungen werden über das Direktverfahren nach Rochow und Müller, der Hydrosilylierung, Reaktionen von Alkyl- und Arylcarbanionen, Elektrografting oder Cycloaddition geknüpft. Für die meisten Umsetzungen an der Siliciumoberfläche wird diese vorher aktiviert.

Auf dem Siliciumwafer können [2+2]- und [4+2]-Cycloaddition durchgeführt werden^[192,193] (Schema 40). Nach dem Dimer-Modell können die äußersten Siliciumatome auf der Oberfläche als Si=Si-Doppelbindung aufgefasst werden^[192]. Ungesättigte Siliciumverbindungen sind aufgrund der geringen Aktivierungsenergie der Folgereaktion selten^[189]. Dementsprechend kann ein Diradikal nicht ausgeschlossen werden.



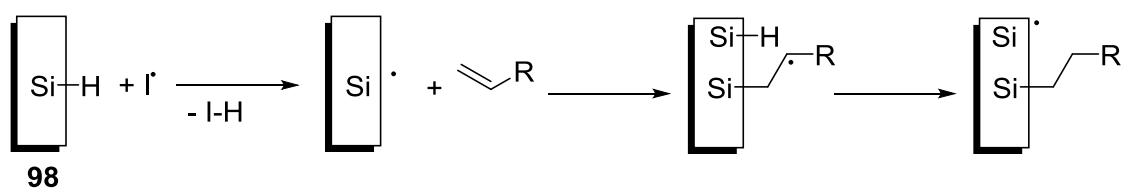
Schema 40: Cycloaddition von Ethen mit der Siliciumoberfläche zum Cycloaddukt **100**^[192].

Bei dem Direktverfahren nach Rochow und Müller diffundiert Kupfer in den Siliciumwafer (**97**) und bildet auf der Oberfläche des Siliciumwafers **101** Kupfersilicid, welches als Katalysator dient. Die aktivierte Siliciumoberfläche reagiert mit einem Chlormethan (**102**) oder einem anderen Halogenalkan über eine intermediäre Bildung von Kupferhalogenid zu Dichlordimethylsilan (**103**)^[189] (Schema 41).



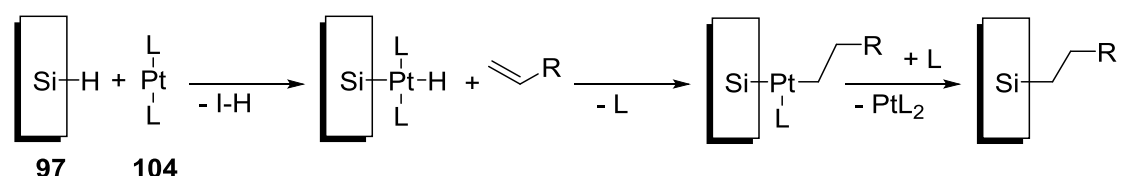
Schema 41: Dichlordimethylsilan (**103**) nach dem Direktverfahren unter Bildung von Kupfersilicid, Koordinierung von Chlormethan (**102**), Reaktion des Silans unter Spaltung einer Si-Si-Bindung und Addition eines weiteren Chlormethans (**102**)^[189].

Die Hydrosilylierung ist eine *syn*-selektive Anti-Markovnikov-Addition eines Silans an eine elektronenreiche Kohlenstoffbindung, wie sie bei Vinyl- oder endständigen Alkin-Gruppen zu finden ist. Ausgehend von einem, wie zuvor beschrieben, mit Flusssäure aktivierten Siliciumwafer **98** kann die Hydrosilylierung durch Initiatoren (Schema 42), thermisch, photochemisch oder durch Katalysatoren (Schema 43) eingeleitet werden. Bei der radikalischen Hydrosilylierung (Schema 42) wird die Silanoberfläche durch ein Radikal aktiviert. Dieses kann auch durch Erhitzen auf über 150 °C oder energiereiche Strahlung bei Silicium-Nanokristalliten erreicht werden. Die elektronenreiche Kohlenstoffbindung wird an die aktivierte Silanoberfläche addiert^[191].



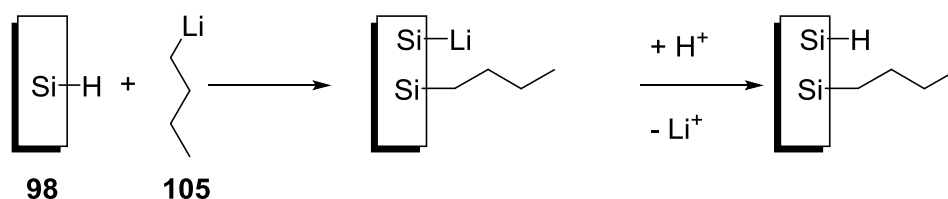
Schema 42: Bei der radikalischen Hydrosilylierung abstrahiert das aus einem Initiator gebildete Radikal (I^\bullet) ein Elektron vom Silicium, welches mit einer Kohlenstoff-Mehrfachbindung reagiert. Das gebildete Kohlenstoffradikal abstrahiert ein Wasserstoffatom vom Silicium und aktiviert dieses wieder ^[191].

Eine weitere Methode, aktivierte Si-H-Siliciumoberflächen zu funktionalisieren, ist die katalysierte Hydrosilylierung. Bei der Verwendung eines Platin-Katalysators (Schema 43) wird das Silan über eine oxidative Addition in den Komplex eingebaut. Am häufigsten wird der Platin-divinyltetramethyldisiloxan-Komplex (Karstedt-Katalysator, **104**) verwendet. An diesem findet ein intermediärer Vinyligandaustausch statt. Bei der Rückbildung des Katalysators wird das Silicium-Atom auf die ehemalige Kohlenstoff-Mehrfachbindung übertragen.



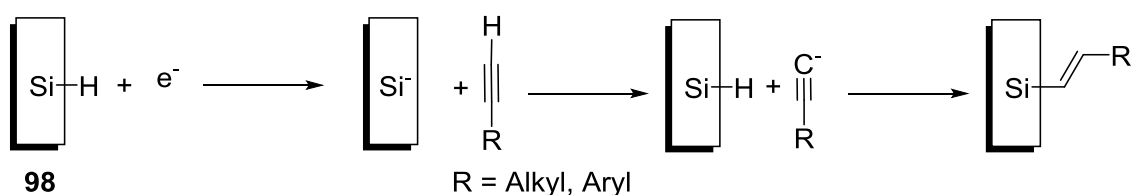
Schema 43: Bei der katalytischen Hydrosilylierung wird der Platin-Katalysator (PtL_2) (**104**) über eine oxidative Addition an das Silan in den Komplex eingebaut. Ein Ligand am Platin-Katalysator wird gegen eine Vinylgruppe getauscht. Unter Abspaltung des Katalysators wird die Silicium-Kohlenstoff-Bindung ausgebildet.

Reaktive Carbanionen wie das Lithiumorganyl Butyllithium (**105**) oder Grignard-Reagenzien substituieren in einer S_N -Reaktion ein Hydrid- bzw. Halogenidion einer Wasserstoff- oder halogenterminierten Siliciumoberfläche (Schema 44) zur entsprechenden alkylierten Silicium-Oberfläche. Bei dem Silicium-Wafer **97** wird eine Silicium-Silicium-Bindung gespalten. Die Reaktion kann auch elektrochemisch mit Alkylbromiden und Iodiden durchgeführt werden ^[191].



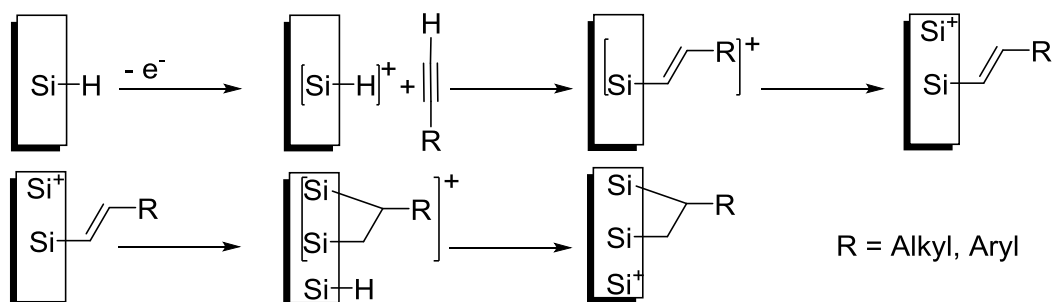
Schema 44: Umsetzung einer Siliciumoberfläche **98** mit Silylgruppen mit *n*-Butyllithium (**105**)^[191].

Als Elektrografting wird die elektrochemische Methode zur Ankopplung von Kohlenstoff-Mehrfachbindungen an Silicium bezeichnet. Es werden häufig Alkine verwendet, wobei das Silicium als Kathode (Schema 45) oder Anode (Schema 46) fungieren kann^[194]. In seiner Funktion als Kathode wird der Siliciumwafer **98** durch Elektronen aktiviert und abstrahiert ein Proton vom Alkin (Schema 45). Das Carbanion addiert sich dann unter Si-Si-Bindungsspaltung an den Siliciumwafer zu einer alkenylierten Siliciumoberfläche^[195].



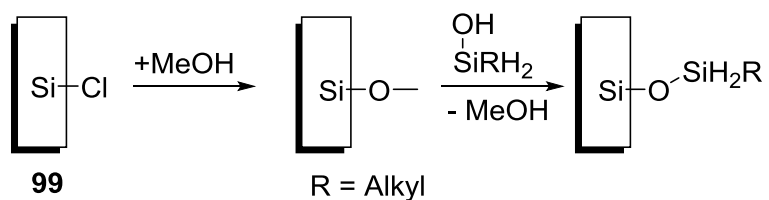
Schema 45: Addition eines Alkins an eine Siliciumkathode^[195].

Beim Einsatz als Anode wird die Oberfläche durch Elektronenmangel aktiviert (Schema 46). Das nucleophile Alkin wird an die Oberfläche addiert. Das Alkenyl-Kation stabilisiert sich durch Aufnahme eines Elektrons des Siliciums. Es kommt zu einer weiteren Addition des Alkenyl-Restes am benachbarten Siliciumatom. Das Alkyl-Kation wird ebenfalls durch das Silicium terminiert^[194].



Schema 46: Addition von einem Alkin an eine Silicumanode. Die gebildete Doppelbindung kann eine weitere Addition mit der Siliciumoberfläche eingehen^[194].

Darüberhinaus sind auch Modifizierungen von Chlorsilan-Gruppen auf der Siliciumoberfläche bekannt. Die Chlorsilane werden mit Methanol in die entsprechenden Methoxyderivate überführt. Diese kondensieren nach der Hydrolyse mit anderen Silanen zu Silylethern ^[196] (Schema 47).



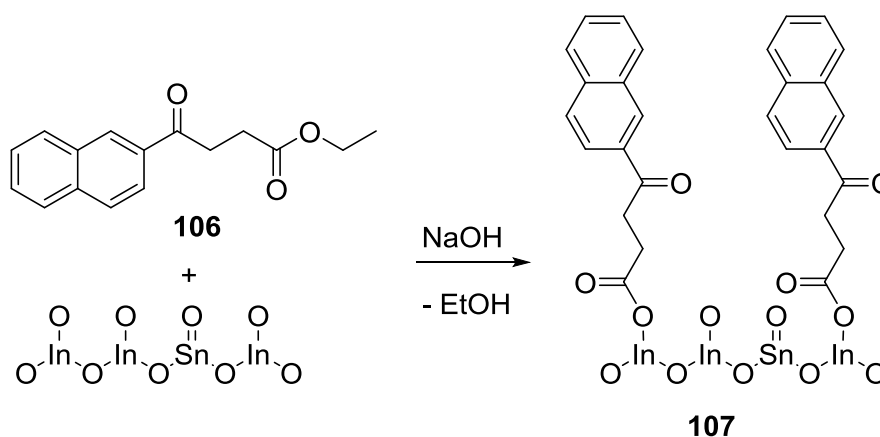
Schema 47: Substitution mit Methanol an einer Chlorsilan-Oberfläche. Die gebildete Methoxy-Gruppe kondensiert anschließend zu einem Silylether.

3.7 Porphyrine auf der Oberfläche

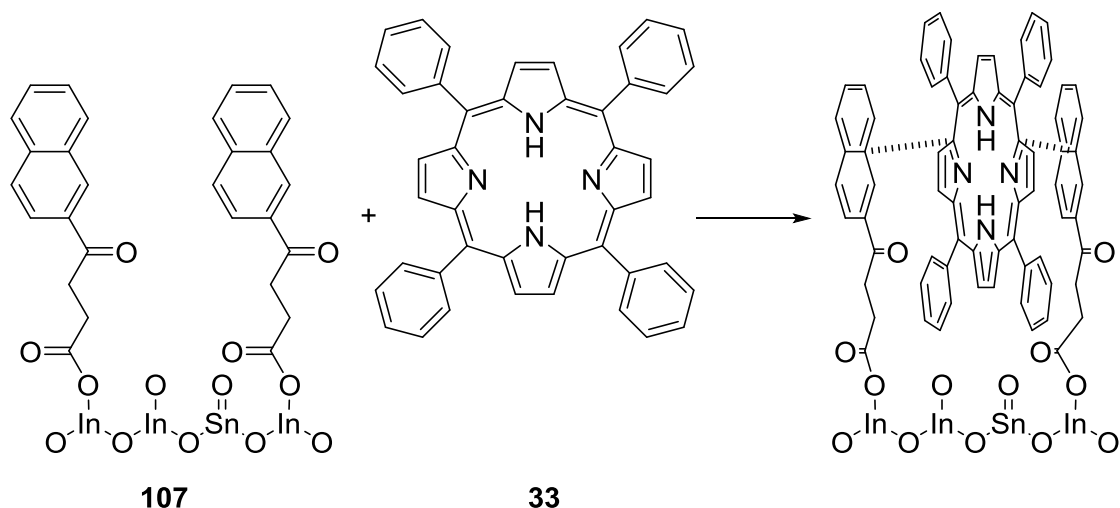
In der Literatur gibt es viele Beispiele, in denen Porphyrine an eine Oberfläche angebunden worden sind ^[197]. In den meisten Fällen erfolgt die Anbindung kovalent mit Hilfe der gängigen Verfahren, bei denen mindestens ein Substituent am Porphyrin verwendet wird. Bekannt ist die Verwendung von Säuregruppen zur Bindung an Titan- oder Zinnoxid ^[85,198], von Thiolgruppen zur Bindung an Gold ^[103,199] und von Silylalkoholatsubstituenten an Silicium ^[200].

Bei anderen Beispielen erfolgt die Anbindung über einen Liganden am chelatisierten Metallion ^[88,201]. Zimmerli et al. ^[102] haben eine Cyanogruppe zur Anbindung auf eine strukturierte Kaliumbromid-Oberfläche genutzt.

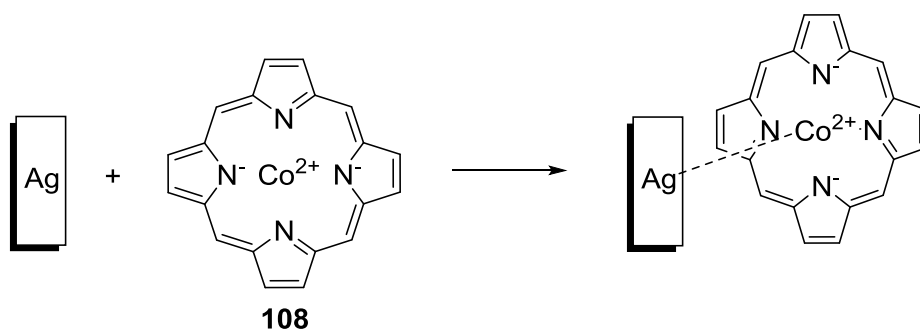
Die Anbindung kann auch über nichtkovalente Wechselwirkung erfolgen ^[202]. Es gibt unterschiedliche Methoden. Beispielsweise werden π - π -Wechselwirkungen zwischen Porphyrin und einem aromatischen System ^[203] oder die ionische Wechselwirkung zwischen Säuren und Basen ^[204] genutzt. Das entsprechende Gegenstück ist kovalent an die Oberfläche angebunden. Vecchi et al. ^[205] haben von einer Anbindung über π - π -Wechselwirkungen zwischen Tetraphenylporphyrin (**33**) und Carbonsäureethylestern mit einem Naphthylsubstituenten (**106**) berichtet, welche an eine Gold- oder Indiumzinnoxidoberfläche angebunden worden sind (Schema 48 und Schema 49).



Schema 48: 4-(2-Naphthyl)-4-oxobuttersäureethylester (**106**) wird mit Hilfe einer Base auf eine Indiumzinnoxid-Oberfläche aufgebracht ^[205].



Schema 49: Zu einer naphthylfunktionalisierten Indiumzinnoxid-Oberfläche **107** wird Tetraphenylporphyrin (**33**) zugegeben, welches über π - π -Wechselwirkungen an mehrere Naphthylsubstituenten koordiniert ^[205].

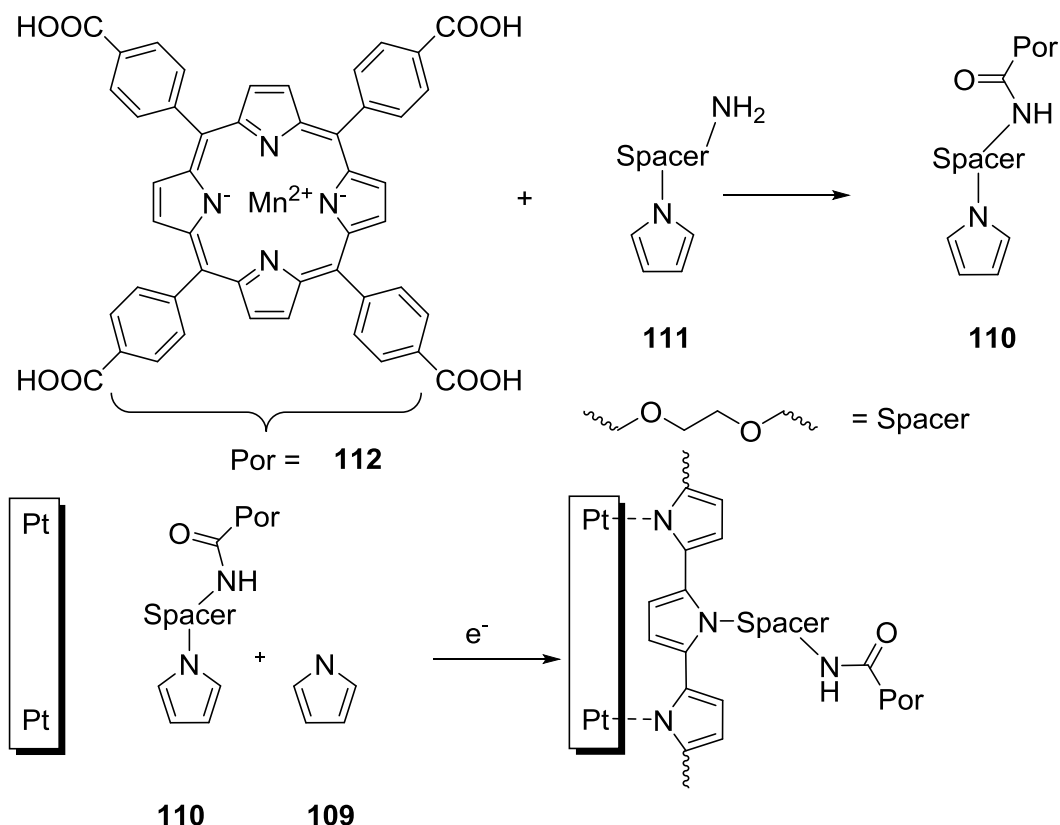


Schema 50: Das Cobaltion im Cobalt-Porphyrin-Komplex **108** koordiniert mit der Silberoberfläche ^[55].

M. Gottfried et al. ^[55] (Schema 50) sowie Haq et al. ^[206] haben keinen zusätzlichen Liganden verwendet, sondern das Metall-Porphyrin direkt an die Metalloberfläche angebunden.

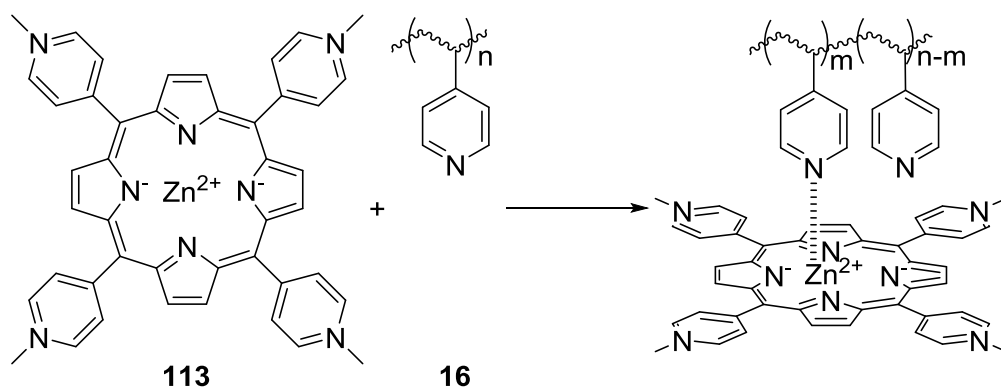
Tahir et al. ^[207] haben Porphyrine an den Polymerliganden eines Nanopartikels über eine Peptidbindung angebunden. In weiteren Beispielen findet die Anbindung an ein Polymer über Bildung einer Peptidbindung statt ^[208].

Diab und Schuhmann ^[209] haben ein Copolymer aus Pyrrol (**109**) und porphyrinsubstituiertem Pyrrol **110** auf Elektrodenoberflächen hergestellt (Schema 51).



Schema 51: Ein Pyrrol mit einem Aminspacer **111** reagiert mit einer Carbonsäuregruppe des funktionalisierten Porphyrins **112**. Das mit dem Porphyrinsubstituenten ausgestattete Pyrrol (**110**) wird elektrochemisch induziert mit anderen Pyrrol-Einheiten (**109**) auf der Elektrodenoberfläche polymerisiert ^[209].

Es gibt auch Beispiele, bei denen Porphyrin an ein Polymer angebunden worden ist. Abe et al. ^[210] haben einen Porphyrin-Zink(II)-Komplex **113** in ein Poly(4-vinylpyridin) (**16**) ^[211] (Schema 52) und in ein Nafion-Polymer eingebettet ^[212].



Schema 52: Anbindung eines Zinkporphyrins **113** an ein Vinylpyridin-Polymer **16** ^[211].

4 Diskussion

4.1 RAFT Synthese

Eine kovalente Anbindung von Polymeren an eine Siliciumoberfläche ist eine Voraussetzung für eine Seite des molekularen Klettverschlusses. Die Modifizierung einer Siliciumoberfläche ist im Kapitel 3.6 beschrieben worden. In der Literatur ist das RAFT-Reagenz 2-(Phenylthiocarbonylthio)propionsäure-3-(dimethylmethoxysilyl)propylester (**25**) für diese Aufgabe eingesetzt worden (Abbildung 19) ^[67]. Dieses enthält sowohl eine für die Polymerisation nach dem RAFT-Mechanismus (siehe Kapitel 3.2) benötigten Dithiocarbonsäuregruppe als auch eine Silylgruppe für die Anbindung an Silicium (siehe Kapitel 3.6). Die Reaktionsbedingungen bei der Herstellung des 2-(Phenylthiocarbonylthio)propionsäure-3-(dimethylmethoxysilyl)propylesters (**25**) mussten angepasst werden. Die nucleophile Substitution eines Dithiobenzoessäuremagnesiumchlorid- (**114**) oder Dithiobenzoessäurekaliumsalzes (**115**) an den 2-Brompropionsäure-3-(dimethylmethoxysilyl)propylester (**116**), welcher bei der Aufarbeitung das Dimer 1,3-Bis(3-(1-bromethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (**117**) gebildet hat, erfolgt nach der Literaturvorschrift ^[67] selbst nach sechs Stunden bei Raumtemperatur nicht.

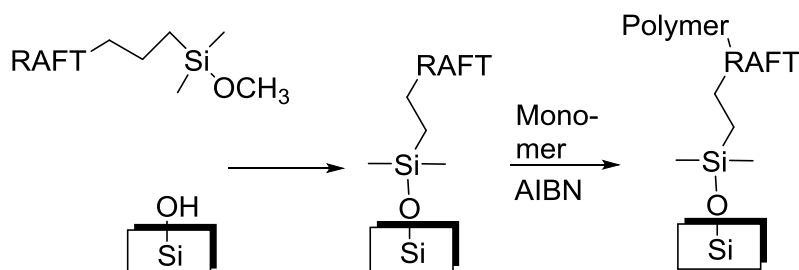


Abbildung 19: Schematische Darstellung der Anbindung des RAFT-Reagenzes und anschließender Polymerisation.

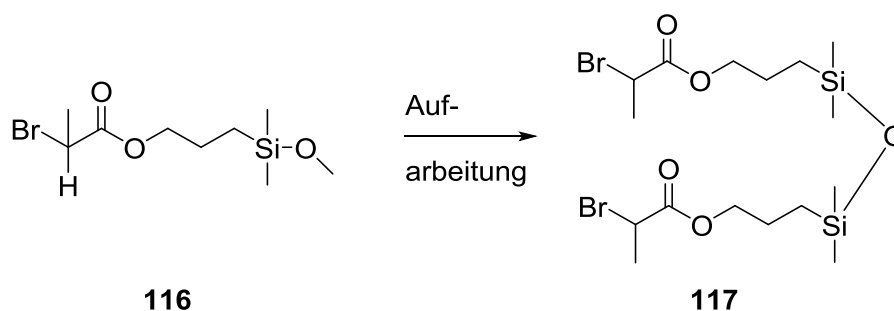
Zur Untersuchung dieser Reaktion sind die RAFT-Reagenzien S-(Thiobenzoyl)thioglycolsäureethylester (**118**) und 2-(Thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester (**119**) hergestellt worden. Diese beiden RAFT-Reagenzien sind auch zur Erprobung der kontrolliert radikalischen Polymerisation eingesetzt worden, weil die Wechselwirkungen zwischen dem RAFT-Reagenz **25**, dem Porphyrin **147** und der reaktionsfähigen Methoxysilyl-Gruppe bisher ungeklärt sind.

Bei der Darstellung des S-(Thiobenzoyl)thioglycolsäureethylesters (**118**) sind die Reaktionstemperatur, der Wassergehalt des Lösungsmittels und Menge des jeweiligen

Nucleophils, (**114**) oder (**115**), variiert worden. Dabei ist nach der Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 65 °C ein Umsatz von 23% nach zwei Stunden erzielt worden. Eine höhere Ausbeute als 40% konnte jedoch nicht erreicht werden. Eine längere Reaktionszeit oder ein höherer Überschuß des Dithiobenzoessäurekaliumsalzes (**115**) sowie Wasser im Tetrahydrofuran haben zu keiner Veränderung der Ausbeute geführt.

Bei seiner Herstellung zeigt das S-(Thiobenzoyl)thioglycolsäureethylester (**118**), welches dem gewünschten 2-(Phenylthiocarbonylthio)propionsäure-3-(dimethylmethoxysilyl)propylester (**25**) ähnlicher ist, bei der nucleophilen Substitution des Dithiobenzoessäuremagnesiumchlorids (**114**) oder Dithiobenzoessäurekaliumsalzes (**115**) das gleiche Verhalten wie der S-(Thiobenzoyl)thioglycolsäureethylester (**118**). Die nucleophile Substitution wird nicht durch die Methylgruppe beeinflusst, ein Wechsel des Lösungsmittels verändert die Ausbeute allerdings stark. Während in Diethylether der Umsatz weiter sank, konnte dieser in Toluol gesteigert werden. Zusätzlich ist bekannt, dass es bei starken Nucleophilen zur Konkurrenzreaktion mit dem jeweiligen Ether kommt. Bei Diethylether findet die Substitution an diesem unter Bildung eines Dithiobenzoessäureethylesters (**120**) statt ^[213], während Tetrahydrofuran unter den gleichen Reaktionsbedingungen zersetzt wird ^[214].

Die Synthese des 2-(Phenylthiocarbonylthio)propionsäure-3-(dimethylmethoxysilyl)propylesters (**25**) erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift von Li und Benicewicz ^[67] über mehrere Schritte. Die Umsetzung zum 2-Brompropionsäure-3-(dimethylchlorsilyl)propylester (**121**) läuft über eine Hydrosilylierung und anschließende nucleophile Substitution der Chlorid-Gruppe durch eine Methoxy-Gruppe ab. Bei der Aufarbeitung findet eine Dimerbildung statt (Schema 53), die auf Grund der geringen Aktivierungsenergie sehr leicht abläuft ^[190]. Diese Kondensationsneigung hängt von den sterischen Verhältnisse am Silicium ab. Phenylgruppen verringern gegenüber Methylgruppen diese Neigung. Säuren wie der abgespaltene Chlorwasserstoff katalysieren die Kondensation ^[214].



Schema 53: Das dimerisierte Produkt 1,3-Bis(3-(1-bromomethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (**117**) des 2-Brompropionsäure-3-(dimethylmethoxysilyl)propylesters (**116**).

Das 1,3-Bis(3-(1-bromomethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (**117**) wird fast vollständig zum 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (**122**), dem Dimer des RAFT-Reagenzes **25**, umgesetzt, allerdings sind dazu mehrere Durchläufe notwendig.

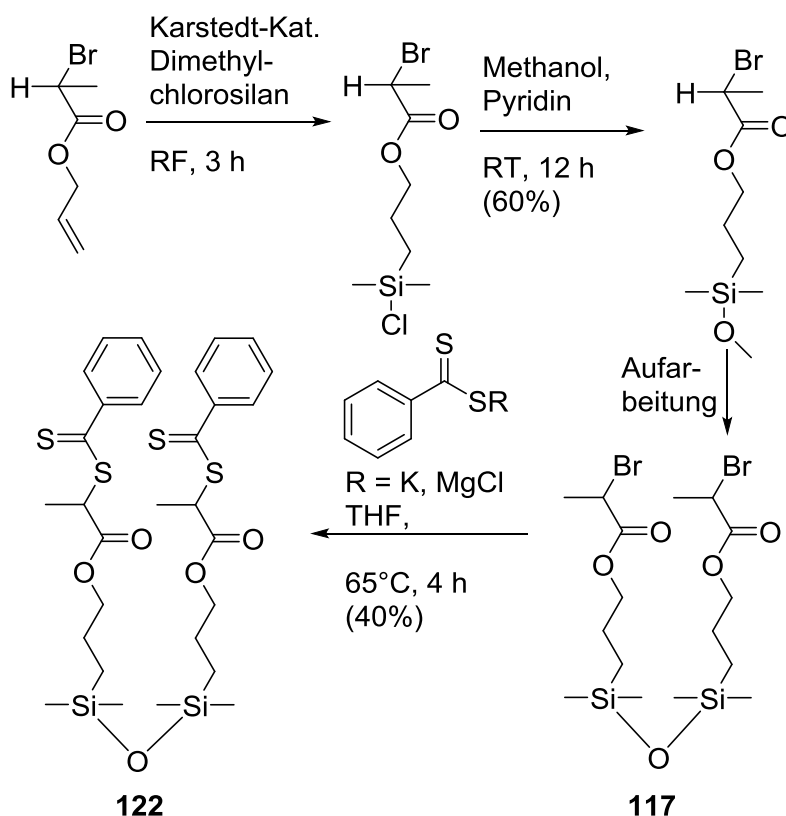


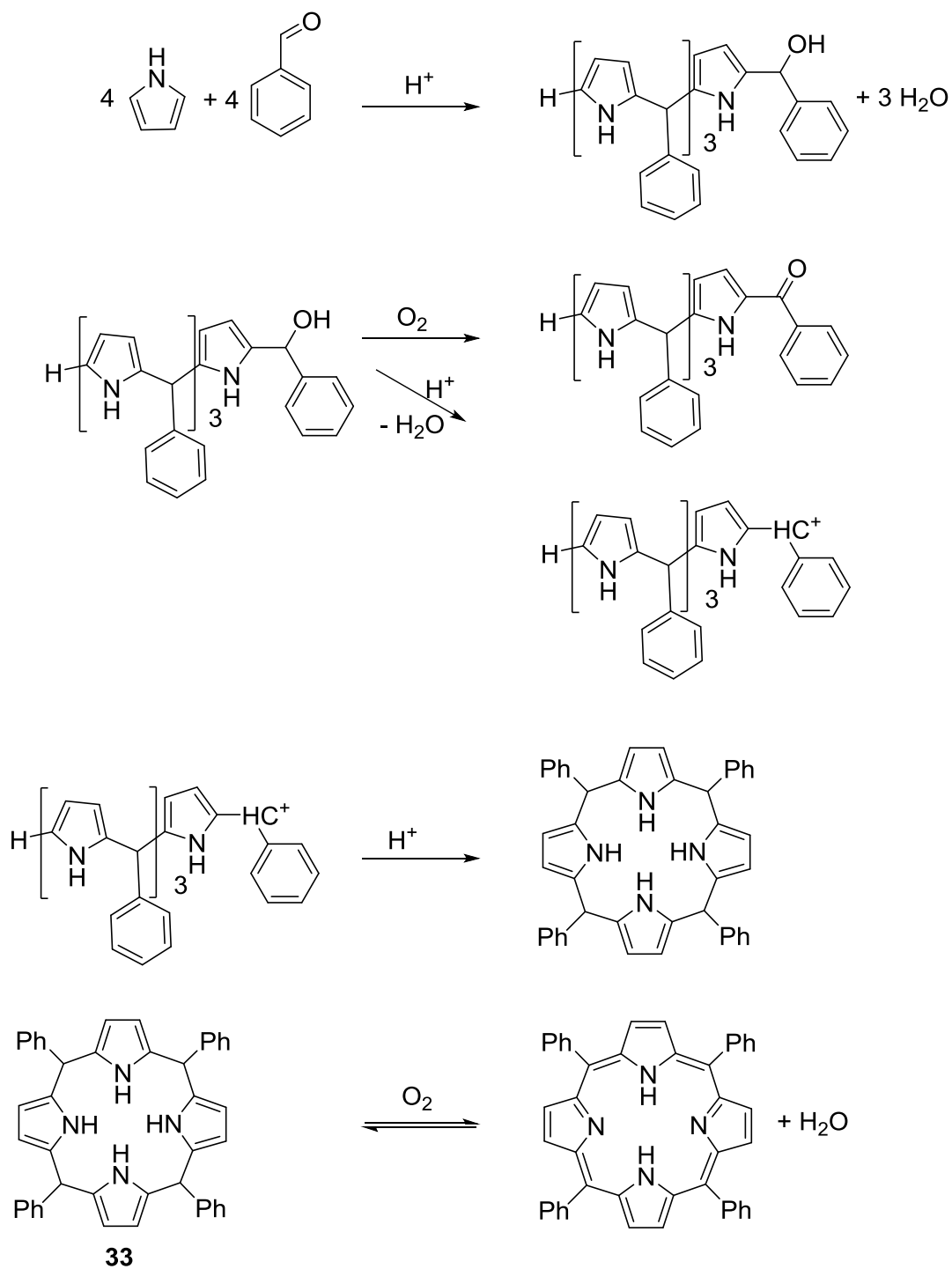
Abbildung 20: Syntheseübersicht der Darstellung des RAFT-Reagenzes **122**.

Nach der ersten Reaktion wird ein Zwischenprodukt, das 1-(3-(1-Bromethyl)carbonyloxypropyl)-3-(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (**123**), isoliert, welches nur eine umgesetzte Seite besitzt. Diese Verbindung konnte nicht sauber isoliert werden. In den ^1H -NMR-Spektren sind neben den Signalen des Phenylsubstituenten weitere Signale eines Phenylringes vorhanden. Die Abnahme der Integrale in 1-Position hat nicht im gleichen Umfang stattgefunden. Diese zusätzlichen Phenylringe konnten weder durch eine chromatographische Trennung noch durch eine wässrige Base abgetrennt werden. Nach der vollständigen Umsetzung werden diese zusätzlichen aromatischen Signale nicht mehr beobachtet.

4.2 Die Synthese der Porphyrine

Die Porphyrine sind ein wichtiger Teil in diesem molekularen Klettverschluss. Mit Hilfe des Porphyrins soll das koordinierte Metall an ein Polymer angebunden und eine mehrfache Koordinierung verhindert werden (siehe Kapitel 2.1). Die Porphyrine besitzen mehrere reaktive Stellen (siehe Kapitel 3.1), die modifiziert werden können. Aufgrund der besseren Ausbeute^[215] und Löslichkeit^[60] wird 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**) statt Porphin (**31**) verwendet.

In der Literatur werden die Tetraphenylporphyrinderivate 5-(4-(1-Hydroxyethyl)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**124**) und 5-(4-Bromphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**125**) nach den Methoden des Porphins (**31**) hergestellt (Schema 54)^[216]. Für das Tetraphenylporphyrin (**33**) werden entsprechend Benzaldehyd (**126**) und Pyrrol (**109**) verwendet. Der Mechanismus^[217] enthält die Bildung des Tetramers **127** durch eine polymerisationsähnliche Mehrfachsubstitution, die zur Cyclisierung nach vier Kettengliedern abgebrochen werden muß. Der Abbruch erfolgt durch Protonierung und Eliminierung von Wasser oder durch Oxidation. Die Cyclisierung ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Das dabei entstehende Porphyrinogen **128** wird zum 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**) oxidiert^[218].

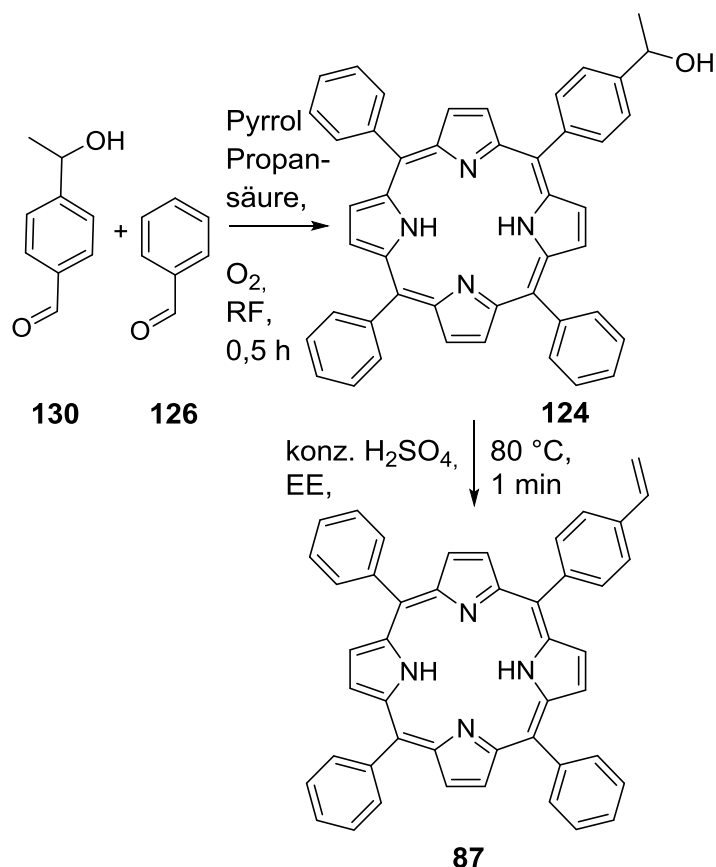


Schema 54: Mechanismus der Porphyrin-Synthese von Tetraphenylporphyrin (**33**).

Der Vorteil dieser Methode liegt in der einfachen Durchführung. Die erreichte Ausbeute ist mit 20% niedrig, entspricht dabei jedoch der Literatur. Die Synthese ist auf Vermeidung von schlecht trennbaren Verunreinigungen ausgelegt. In der Literatur konnte die Ausbeute durch eine aufwendigere Reaktionsführung verbessert werden ^[219]. Eine

andere Methode die Ausbeute zu steigern, ist die Verwendung von Metallionen, welche über den Templat-Effekt die Bildung der Porphyrinstruktur begünstigen ^[107].

Tetraphenylporphyrinderivate mit unterschiedlichen Substituenten in *meso*-Position sind schwieriger herzustellen. Es sind verschiedene Synthesestrategien zur Synthese von Tetraphenylporphyrinen mit einer Vinyl-Gruppe in *meso*-Position ausprobiert worden. In der Literatur werden einige beschrieben. Die Strategie von Pomogailo et al. ^[178] oder Wennerstrom et al. ^[220] erfolgt analog zur Darstellung von Tetraphenylporphyrin (**33**). Es werden neben destilliertem Benzaldehyd (**126**) und Pyrrol (**22**) auch 4-Brom- (**129**), 4-Chlor-, 4-(1-Hydroxyethyl)- (**130**, Schema 76) oder andere disubstituierte Benzaldehyde verwendet ^[221]. Die direkte Umsetzung mit 4-Vinylbenzaldehyd (**131**) funktioniert nicht ^[222–224].



Schema 55: Syntheseübersicht von 5-(4-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**87**) nach Pomogailo et al. ^[177].

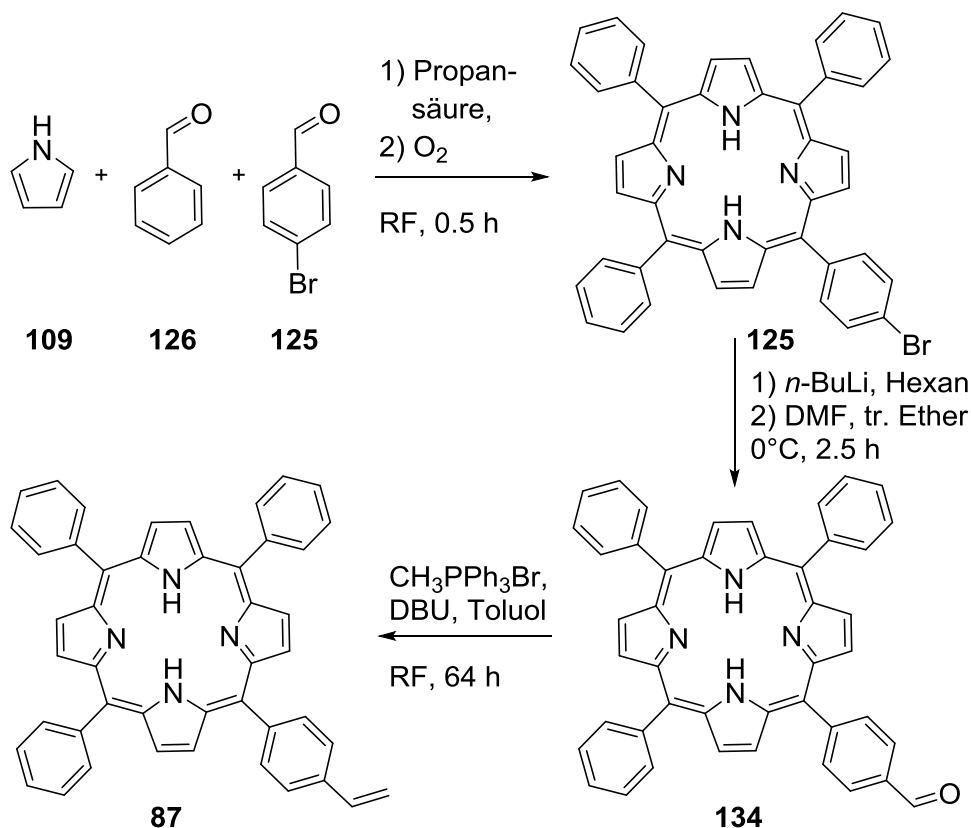
Die Ausbeute der Synthese von 4-(1-Hydroxyethyl)benzaldehyd (**130**, Schema 76) ist niedrig. Durch Zutropfen des disubstituierten Terephthaldialdehyds (**132**) konnte die Ausbeute aber auf 47% verbessert werden. Der Hauptteil der Nebenproduktmischung

ist das Edukt Terephthaldialdehyd (**132**). Das stärkere Methylierungsmittel Methyl-lithium (**133**) hat sich als nicht geeignet erwiesen. Es hat zu einem nicht löslichen gelben Feststoff geführt. Untersuchungen mittels IR-Spektroskopie zeigen Schwingungen im Bereich von 1418 cm^{-1} , welche von einer Deformationsschwingung eines α,β -unsubstituierten Alkohols hervorgerufen wird, als auch im Bereich von 1660 cm^{-1} , welche zu einer Streckschwingung eines aromatischen Ketons passt.

Die Synthese zum reinen 5-(4-(1-Hydroxyethyl)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**124**) (Schema 55) ist durchführbar, lieferten aber ein Produktgemisch, welches nicht weiter in die einzelnen Porphyrine aufgetrennt werden konnte. Durch sehr ähnliche Reaktivitäten der unterschiedlichen Aldehyde entstehen neben dem Produkt 5 Nebenprodukte in Form des nicht-, bis-, tris- und tetrakisubstituierten Porphyrins^[220]. Bei der Synthese von 5-(4-Bromphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**125**) haben Grill et al.^[225] ein Verhältnis von 28:43:25:4 der substituierten Porphyrine ermittelt. Die niedrige Ausbeute teilt sich auf sechs Porphyrine auf. Das Reaktionsgemisch mit der gewünschten Komponente 5-(4-(1-Hydroxyethyl)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**124**) ist über eine Eliminierung von Wasser zu einem andere Gemisch, welches das 5-(4-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**87**) enthält, umgewandelt worden (Schema 55). Auch in diesem Fall konnten die einzelnen Porphyrine nicht abgetrennt werden.

Bei dem Verfahren nach Wennerstrom et al.^[222] (Schema 56) wird statt eines Hydroxyethyl- ein Brom-Substituent verwendet. Auch hier konnte das Produktgemisch nicht weiter aufgetrennt werden.

Die Mischung der unterschiedlichen bromhaltigen Porphyrine, welche auch das 5-(4-Bromphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**125**) enthält, ist in einer Formylierung zu einer Mischung von Porphyrinen mit Formylsubstituenten umgesetzt worden. Das eigentliche Produkt 5-(4-Formylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**134**) konnte nicht weiter von den anderen Porphyrinen abgetrennt werden. Die eigentliche Formylierung fand zudem nur in geringen Umfang stand. Der Hauptteil des Eduktes ist nicht umgesetzt worden.

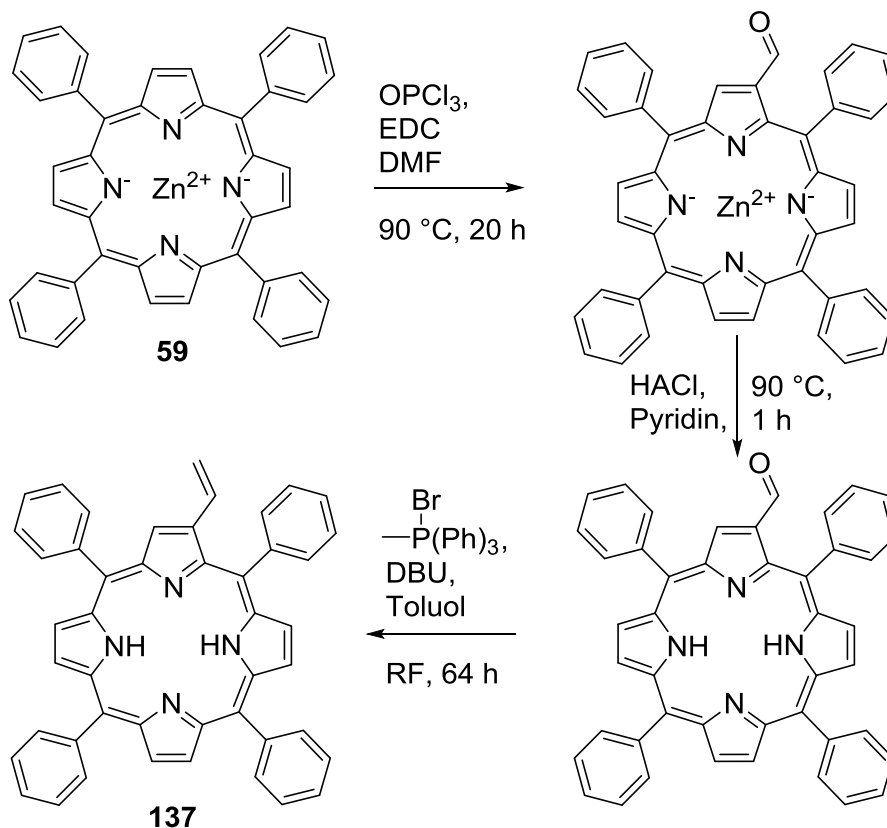


Schema 56: Übersicht über die Synthesestrategie von 5-(4-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**87**) nach Wennerstorm et al. ^[222].

Die Mischung von Porphyrinen mit Formylsubstituenten ist dennoch in einer Wittig-Reaktion zum entsprechenden Vinyl-Porphyrin-Gemisch umgesetzt worden. Das gewünschte 5-(4-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**87**) konnte aus dem Gemisch nicht herausgetrennt werden.

Die Auftrennung von Produktgemischen der unterschiedlichen Porphyrine ist bekanntermaßen schwierig ^[225]. Lindsey et al. ^[226] haben die Trennung eines Porphyrin-Gemisches, welches aus 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd (**135**), 2,6-Dimethoxybenzaldehyd (**136**) und Pyrrol (**109**) hergestellt worden ist, mittels Säulenchromatographie erfolgreich durchgeführt. Bei einem Gemisch aus der Darstellung von 5-(4-(1-Hydroxyethyl)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**124**), 5-(4-Bromphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**125**) und 5-(4-Formylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**134**) wird dieses mittels MPLC nicht erreicht. In der Literatur werden selbst bei der Trennung mit einer HPLC-Apperatur nur geringe Unterschiede in der Retentionszeit beschrieben ^[227].

Eine Modifizierung von Tetraphenylporphyrin (**33**) ist möglich und wird unter anderem von Ponomarev et al. ^[228] (Schema 57) beschrieben. Die aciden Protonen im Zentrum werden durch Substitution mit Zinkionen vor der Insertion geschützt.



Schema 57: Herstellungstrategie von 2-(4-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**137**) nach Ponomarev et al. ^[228] durch Modifizierung am 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (**59**).

Die anschließende Formylierung ist nach Vilsmeier durchgeführt worden. Es konnte ein Porphyrin-Produkt-Gemisch isoliert werden. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt ein Signal bei 9.48 ppm, welches einer Aldehyd-Gruppe zugeordnet werden kann, wobei das Integral der Protonen in β -Stellung abnimmt. Ebenso tritt eine teilweise Demetallierung des Zinks auf.

Nach der Entschützung der Amin-Gruppen des Porphyrinringes kann die Formylgruppe in einer Wittig-Reaktion zum Vinyl-Produkt umgewandelt werden. Weil die Formylierung in der schlechter polymerisierbaren β -Position und eine mehrfache Formulierung stattgefunden hat, wird auf weitere Reaktionen verzichtet.

Gundsätzlich kann Porphyrin mit Vinylgruppen in *meso*- und β -Position (siehe Kapitel 3.1) hergestellt werden. Nach dem Gouterman-Modell beeinflusst die Modifizierung in

β -Position das Verhalten des Porphyrins stärker als in der *meso*-Position. Bei Vinylgruppen ist beispielsweise eine Veränderung der Lage der Energieniveaus zu erwarten. Dieses deutet sich in UV-Spektren in der Veränderung der Intensitäten in der Struktur der Q-Bande an. Außerdem ist auf Grund des angrenzenden aromatischen Systems des Porphyrins mit einer stärkeren mesomeren Stabilisierung des Radikals an der Vinylgruppe, welche dessen Reaktivität erniedrigt, zu rechnen ^[229].

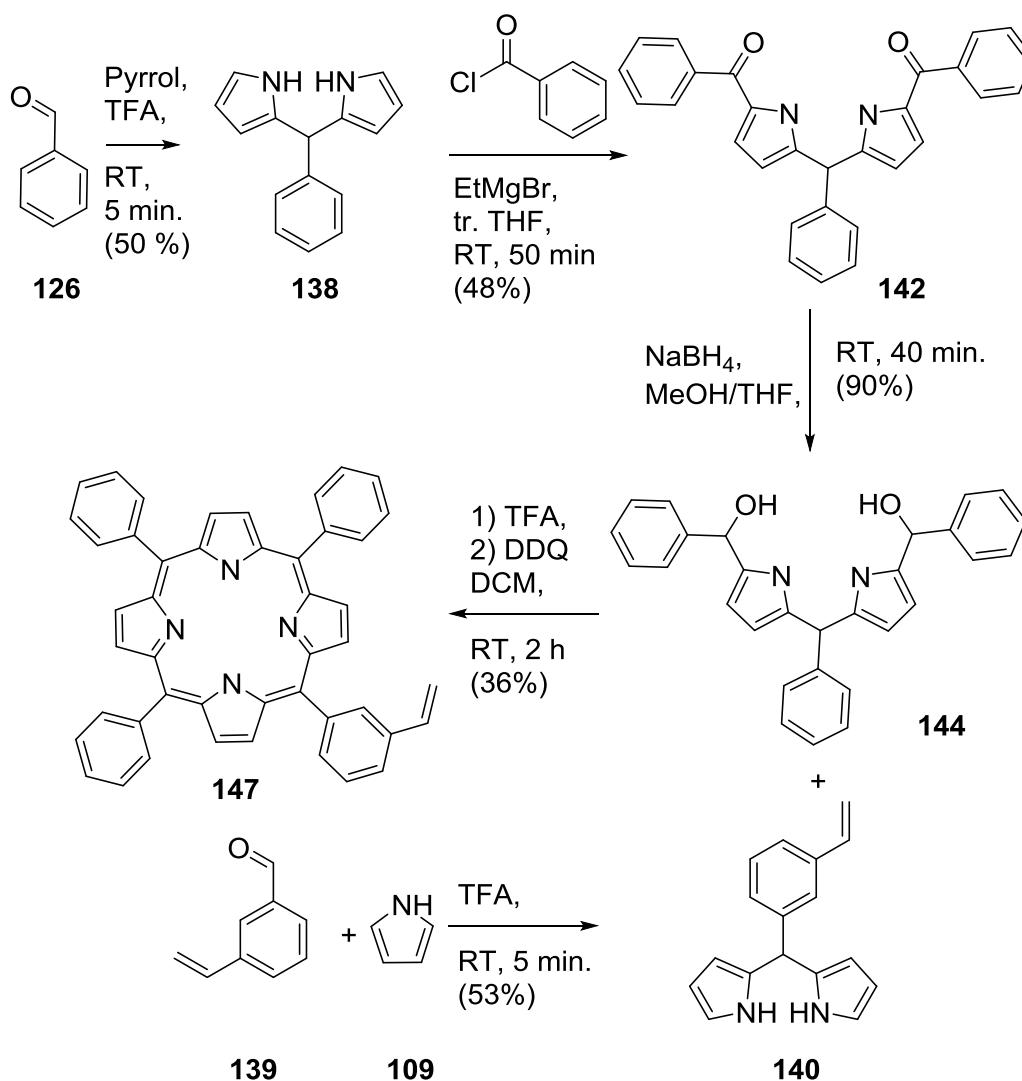
In der Literatur werden noch weitere Modifizierungen des Porphyrinringes beschrieben. Calderon-Kawasaki et al. ^[230] berichten von einer Nitrierung von Tetraphenylporphyrin und anschließender Reduzierung der Nitrogruppe zur Aminofunktion, welche zum gewünschten vinylhaltigen Porphyrin umgewandelt werden kann. Porphyrin mit nur einer funktionellen Gruppe kann als entsprechender Ester gekauft und in zwei Schritten zum gewünschten Produkt 5-(4-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**87**) umgewandelt werden ^[231].

Eine weitere Strategie, welche von Rao et al. ^[232] und der Gruppe um Gryko und Lindsey ^[233] (Schema 58) veröffentlicht worden ist, erfolgt über den schrittweisen Aufbau des Tetrameres vor der Cyclisierung. Diese Methode ist besonders zur Synthese von Porphyrinen mit mehreren unterschiedlichen Substituenten geeignet. Ein weiterer wichtiger Vorteil liegt in der Abwesenheit von Porphyrinen mit mehreren Vinyl-Substituenten, weil diese in diesem Verfahren nicht gebildet werden können.

Die Darstellung von 2,2'-Phenylmethylen-bis(1*H*-pyrrol) (**138**) ist nach der Methode von Rao erfolgt ^[232]. Diese brachte eine höhere Ausbeute gegenüber den anderen Synthesewegen ^[234] und ist auch mit anderen disubstituierten Benzaldehyden kompatibel ^[235].

Die Ausbeute bei der Reaktion mit 3-Vinylbenzaldehyd (**139**) zum 3-(Bis(1*H*-pyrrol-2-yl)methyl)-styrol (**140**) entspricht ungefähr der Ausbeute mit Benzaldehyd. Dies kann auf den schwach ausgeprägten induktiven Effekt der Vinyl-Gruppe auf das Carbokation zurückgeführt werden. Die Ausbeuten der Umsetzung mit 4-Brombenzaldehyd (**129**) ist höher. Dieses kann auf die induktiven und mesomeren Effekte des Bromsubstituenten auf das Carbokation zurückgeführt werden. Bei der Synthese entstehen neben dem Produkt auch das Substitutionsprodukt in 3-Position (Phenyl(1*H*-pyrrol-3-yl)methyl)-1*H*-pyrrol (**141**) ^[236] sowie höhere Kondensationsprodukte ^[215]. **141** bildet mit dem Produkt bei der Destillation ein höher siedendes Addukt. Aus diesem Grund schwankte die Ausbeute bei der Reinigungsmethode stark. Bei der chromatographischen Trennung

weisen beide Substanzen ein ähnliches Laufverhalten auf. Deswegen wird ein niedriger R_f -Wert als üblich gewählt.



Schema 58: Darstellung von 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) nach Rao et al. ^[232] oder der Gruppe um Gryko und Lindsey ^[233] durch stufenweisen Aufbau des Tetramers.

Die Addition der Benzoylgruppe zum 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-benzoyl-1*H*-pyrrol) (**142**) und die anschließende Reduktion mit Natriumborhydrid (**143**) zum 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-(hydroxy-phenylmethyl)-1*H*-pyrrol) (**144**) erfolgen beide mit moderaten bis guten Ausbeuten. Durch Verwendung von trockenem Lösungsmittel konnte der Überschuss an Natriumborhydrid (**143**) von 50 auf 20 Äquivalente reduziert und damit die Ausbeute verbessert werden. Im ¹H-NMR-Spektrum können die Hydroxy-Protonen

nicht gefunden werden, dafür wird die bei der Reduktion gebildete Methylen-Gruppe im Bereich von 5.82 bis 6.01 ppm beobachtet.

Beim Ringschluss ist die Konzentration der Trifluoressigsäure (**145**) wichtig. Diese katalysiert neben der gewünschten Reaktion auch die Bildung von langkettigen Nebenprodukten, weswegen eine möglichst niedrige Konzentration gewählt werden sollte ^[233]. Unterhalb von 6 Äquivalenten wird selbst bei vier Stunden Reaktionszeit kein Umsatz beobachtet. Die besten Ergebnisse werden ab 10 Äquivalenten Trifluoressigsäure (**145**) erreicht. Die überschüssige Säure reagiert ebenfalls mit dem Oxidationsmittel DDQ (**146**), weswegen vor der Zugabe des Oxidationsmittels **146** neutralisiert und damit eine vollständige Oxidation zum 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) gewährleistet wird.

Bei der chromatographischen Trennung sind die einzelnen Fraktionen anhand ihrer Farbe gut zu unterscheiden. Das Porphyrin **147** erscheint hellrot, das Protoporphyrin grün. Die anderen Fraktionen enthalten Zersetzungs- und Nebenprodukte. Die spektroskopischen Daten deuten auf das gewünschte Porphyrin mit einer Vinylgruppe hin. Das ¹H-NMR-Spektrum zeigt hierbei drei Signale im für die Vinyl-Gruppe erwarteten Bereich. Das IR-Spektrum beinhaltet die Vinyl-Spreizdeformationsschwingung bei 1400 cm⁻¹ und die Kippdeformationsschwingung bei 990 cm⁻¹. Das Auftreten eines Porphyrins mit mehreren Vinyl-Gruppen kann bei dieser Methode ausgeschlossen werden.

Von den durchgeführten Routen erweist sich die Darstellung über die Methode von Rao als am besten geeignet. Zum einen sind Verunreinigungen mit mehrfach-substituenten Porphyrinen ausgeschlossen. Zum anderen wird bei der Synthese kein Metall verwendet, welches bei der Polymerisation stören kann. Die Vinyl-Gruppe in *meta*-Position behindert die Darstellung von 3-(Bis(1*H*-pyrrol-2-yl)methyl)-styrol (**140**) und den Ringschluss zum 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) nicht.

4.3 Polymerisation

Die Einbettung des molekularen Klettverschlusses in eine weiche Polymerstruktur soll zum einen die Beweglichkeit der einzelnen Bestandteile erhalten und zum anderen die Anzahl der Koordinationsstellen erhöhen (siehe Kapitel 3.2 und 3.5). In der Literatur sind nur wenige Porphyrin-Copolymere bekannt (siehe Kapitel 3.3). Am häufigsten wird Styrol als Comonomer verwendet, welches zu harten und wenig beweglichen Polymeren führt. Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (**30**) ist hingegen weicher und beweglicher, wird aber nur sehr selten eingesetzt.

Es sind das Polymer **148** aus *n*-Butylacrylat (**27**), das Polymer **149** aus *n*-Butylacrylat (**27**), dessen Polymerisation in Gegenwart von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**) stattgefunden hat, und das Copolymer **150** aus *n*-Butylacrylat (**27**) und 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) hergestellt worden. Die Molmasse des Porphyrin-Copolymers **150** liegt im Bereich von 46 000 g/mol und ist nach 3 Stunden geringer als bei den Homopolymerisationen (Tabelle 3, Abbildung 21).

Tabelle 3: Molmassen des Poly(*n*-butylacrylat)s (**148**), des Poly(*n*-butylacrylat)s (**149**), welches in Gegenwart des 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrins (**33**) hergestellt worden ist, sowie des Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-co-*n*-butylacrylat)s (**150**).

	P(BuA) (148)	P(BuA)+TPP (149)	P(VinTPP-co- BuA) (150)
M_n	66 000 g/mol	52 000 g/mol	46 000 g/mol
M_w	121 000 g/mol	82 200 g/mol	71 500 g/mol
PD	1.83	1.58	1.55

Die ähnlichen Polaritäten bei den Q-e-Werten lassen eine langsamere Copolymerisation der beiden Monomeren und damit eine niedrigere Molmassen erwarten. Darüber hinaus treten Wechselwirkungen zwischen der delokalisierten Porphyrinstruktur und der Radikalkette auf, die auch bei der Polymerisation in Gegenwart von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**) eine geringere Molmasse hervorrufen.

In der Literatur wird berichtet, dass ein Porphyrin durch Erwärmen an ein Polymer angebunden werden kann ^[161,181]. Auf Grund der nur sehr geringen Mengen an Porphyrin, welches mit dem Polymer verbunden ist, wird in den meisten Fällen auf tiefgreifende Untersuchungen verzichtet. Morozova et al. ^[183] berichten von der reversiblen

Adduktbildung zwischen *n*-Butylacrylat (**27**) und einem Cobalt-Porphyrin **151** während der radikalischen Polymerisation. Das aromatische System des Porphyrins umfasst nicht alle ungesättigten Kohlenstoffverbindungen (Schema 7). Diese nichtaromatischen Bindungen entsprechen Vinyl-Gruppen, die für Folgereaktionen angreifbar sind ^[237]. Daneben sind Inhibierungen bei der Polymerisation von Aminen bekannt ^[140,238], bei denen es zu Reaktionen mit dem Radikal kommt.

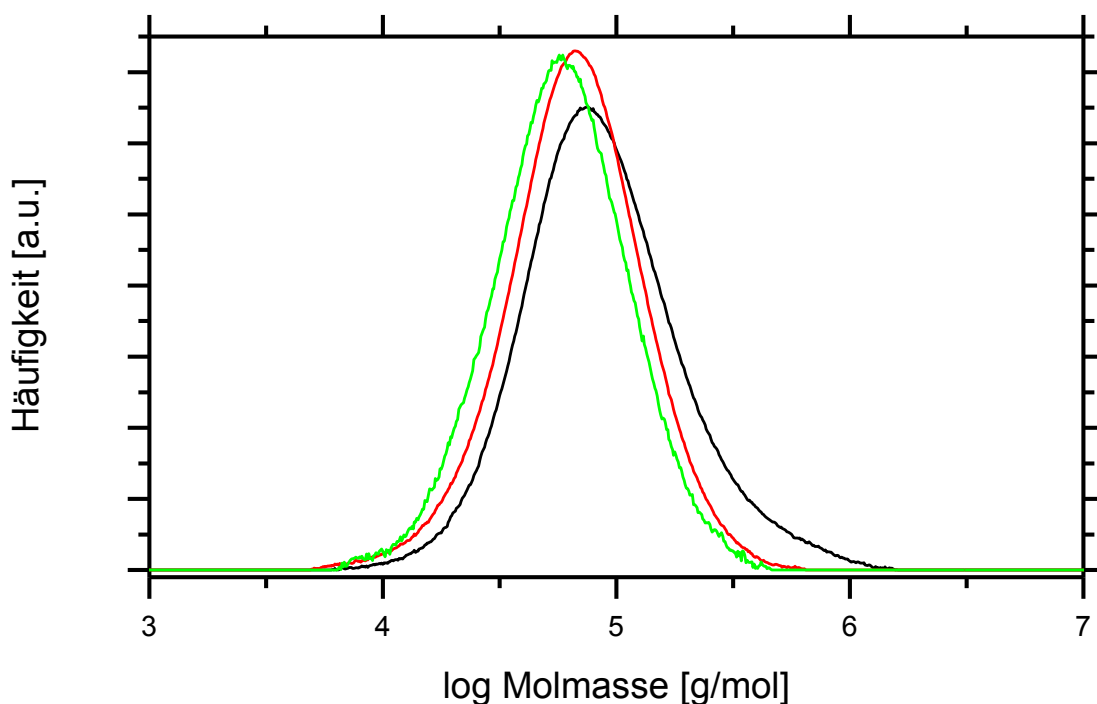


Abbildung 21: Molmassenverteilung des Poly(*n*-butylacrylat)s (schwarz, **148**), des Poly(*n*-butylacrylat)s (rot, **149**), welches in Gegenwart des 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrins (**33**) hergestellt worden ist, sowie des Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-co-*n*-butylacrylat)s (grün, **150**).

Nach der erfolgreichen Synthese der Copolymere und der üblichen Reinigungsmethode für Polymere, welche aus Ausfällen in Methanol, Lösen in THF und nochmaligem Ausfällen in Methanol besteht, haben die GPC Elugramme noch Reste des Monomers gezeigt. Es sind mehrere Reinigungsmethoden ausprobiert worden. Beim fraktionierten Ausfällen mit THF als Lösungsmittel und Methanol als Fällungsmittel ist die Lösung nicht trübe geworden. Die Trennwirkung ist durch Zugabe von Wasser oder verdünnter Salzsäure erhöht worden. Ein vollständiges Abtrennen ist in wasserhaltigem Methanol auch bei längeren Trennzeiten in der Zentrifuge nicht möglich gewesen. Aus diesem Grund ist reines Wasser als Fällungsmittel verwendet worden. Geringe Zugabe von

Salzsäure hat das Ergebnis verbessert. Eine zu hohe Säurekonzentration protoniert das Porphyrin und erhöht die Löslichkeit wieder. Die Reaktion mit Säuren wird bei der Ionenauschersäule ausgenutzt, indem das freie 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**) an den Sulfonsäuregruppen zurückgehalten wird. Nach der Reinigung hat das Poly(*n*-butylacrylat) (**149**) immer noch eine rote Färbung. Das GPC-Elugramm weist allerdings keine Monomerreste aus. Das Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co-*n*-butylacrylat) (**150**) kann nach dieser Methode nicht gereinigt werden. Die Porphyrin-substituenten des Polymers **150** werden ebenfalls in der Ionenauschersäule zurückgehalten. Aus diesem Grund wird ein Filterzentrifugeneinsatz verwendet. Dieser hat eine Membran, welche Polymere mit einer Molmasse über 10 000 g/mol zu über 95% zurückhalten soll. Nach zwei Durchläufen sind nur noch Spuren des Monomers vorhanden gewesen und das Ergebnis ist nach weiteren Durchläufen nicht mehr wesentlich verbessert worden.

Die Copolymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) und 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) ist in einer kontrolliert radikalischen Polymerisation wiederholt worden. Die Polymere, die mit den RAFT-Reagenzien 2-Methyl-2-(thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester (**152**), 2-(Thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester (**119**) und 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)-disiloxan (**122**) hergestellt worden sind, sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Molmasse ist wie erwartet geringer als bei der frei radikalischen Polymerisation. Der Polydispersität ist mit 1.5 im gleichen Bereich und zeigt ebenfalls ein schlecht kontrolliertes Wachstum an. Zum Vergleich liegt das Copolymer **153**, das aus 4-Vinylpyridin (**29**), *n*-Butylacrylat (**27**) mit 2-(Thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester (**119**) gebildet worden ist, bei einer Polydispersität von 1.26 im kontrollierten Bereich. Die schlechte Kontrolle der Polymerisation wird auf sterische Effekte zurückgeführt. Boschmann et al. ^[239] haben von einer Abnahme der Effizienz der RAFT-Polymerisation berichtet. Sie haben eine Sternpolymerisation ausgehend von dem Porphyrin untersucht. Durch die Gegenwart einer sterisch anspruchsvollen Gruppe hat die Effizienz der RAFT-Polymerisation abgenommen. Mit zunehmender Länge des Sternarmes ist der Effekt schwächer geworden. Ein anderer Grund für schlechte Kontrolle ist eine mögliche Zersetzung des RAFT-Reagenzes. Wang et al. ^[240] berichten von einer Zersetzung der Dithioester-Gruppe durch UV Bestrahlung. Normalerweise tritt dieses erst bei hohen Umsätzen oder hohen UV-Strahlungsdosen auf. Das entsprechende GPC-Elugramm zeigt eine Schulter, die kleineren Molmassen entspricht und ebenfalls auf eine teilweise Störung des Wachstums hindeutet.

Die Molmasse beim Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co-*n*-butylacrylat) (**154**), welches mittels RAFT-Silan **122** hergestellt worden ist, ist aufgrund der zwei Reaktionsstellen annähernd doppelt so hoch wie bei den Polymeren **155** und **156**, welche aus den Polymerisationen mit den RAFT-Reagenzien 2-(Thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester (**119**) und 2-Methyl-2-(thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester (**152**) (Tabelle 4) stammen. Die GPC Messungen zeigen auch bei den anderen RAFT-Reagenzien kein hoch kontrolliertes Wachstum (Abbildung 22).

Tabelle 4: Molmassenverteilung der Copolymere **154**, **156**, **155**, **153** aus der Copolymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) mit 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) bzw. 4-Vinylpyridin (**29**) mit den RAFT-Reagenzien 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (**122**), 2-(Thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester (**119**) und 2-Methyl-2-(thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester (**152**).

	P(VinTPP-co-BuA) (155)	P(VinTPP-co-BuA) (156)	P(VinTPP-co-BuA) (154)	P(4-VP-BuA) (153)
RAFT Reagenz	152	119	122	152
M_n	8 000 g/mol	12 150 g/mol	18 500 g/mol	4 600 g/mol
M_w	12 250 g/mol	18 000 g/mol	37 500 g/mol	5 800 g/mol
PD	1.53	1.48	2.2	1.26

Für das RAFT-Reagenz **119** sind kinetische Untersuchungen bekannt ^[241]. Eine Ethylacrylat-Abgangsgruppe zeigt das gleiche Verhalten wie ein 2-Cyanopropyl-Radikal, welches von Azobis(isobutyronitril) (**157**) abgeleitet ist. Dabei wird auch eine Retardierung einer Methylstyrol-Abgangsgruppe aufgezeigt. Bei der Polymerisationsrate bestehen zwischen den unterschiedlichen Abgangsgruppen keine gravierenden Unterschiede.

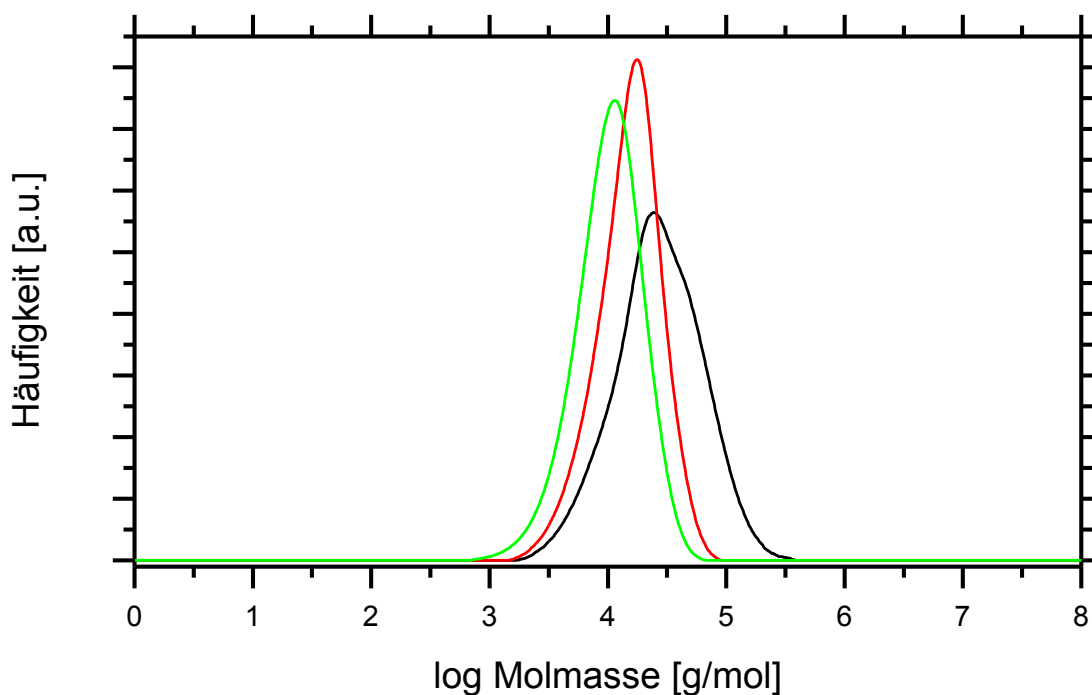


Abbildung 22: Molmassenverteilung aus der Copolymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) mit 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) mit den RAFT-Reagenzien 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (schwarz, **122**), 2-(Thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester (rot, **119**) und 2 Methyl-2-(thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester (grün, **152**).

Es sind Copolymere von *n*-Butylacrylat (**27**) mit 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) sowohl frei radikalisch als auch kontrolliert radikalisch hergestellt worden. Die befürchtete Inhibierung durch das Porphyrin ist weitestgehend ausgeblieben.

4.4 Metallierung

Das koordinierende Metallion des molekularen Klettverschluss soll an ein Porphyrin angebunden werden (siehe Kapitel 3.5). Sehr viele Metalloporphyrine sind literaturbekannt. Die gebildeten Chelate unterscheiden sich in Stabilität und notwendigen Reaktionsbedingungen zu ihrer Darstellung sehr. Bei höheren Reaktionstemperaturen oder durch UV Bestrahlung sind Wechselwirkungen mit Porphyrin-Butylacrylat-Copolymeren zu erwarten (siehe Kapitel 3.3), die bisher nur selten untersucht worden sind.

Es konnten 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (**96**, Schema 86) und 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(II) (**158**, Schema 87) hergestellt werden. Die Bildung der Chelate ist erst nach der Erwärmung erfolgt. Im Gegensatz zu anderen Metallionen wie Eisen(III), Cobalt(II) oder Nickel(II), welche bei Raumtemperatur schon spontan reagieren, haben Kupfer(II) oder Zink(II) eine höhere Aktivierungsenergie ^[55]. Aus diesem Grund findet bei Raumtemperatur noch keine Umsetzung statt.

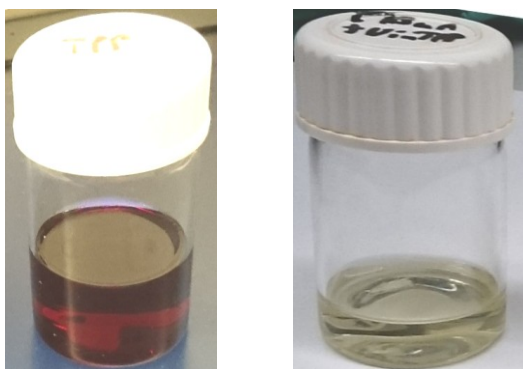


Abbildung 23: 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (links, **33**) in Chloroform und 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-co-*n*-butylacrylat-Polymer (rechts, **150**) in Chloroform.

4.4.1 Tetraphenylporphyrin-Zink(II)-Komplex 96

Durch Einbringen von Zink(II)-Ionen in das 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**) (Abbildung 23) wird die Farbe der Lösung in einen anderen Violetttönen (Abbildung 24) geändert (Schema 86). Die Veränderung in der elektronischen Struktur ist auch in den Spektren zu sehen und wird auf den Einfluss der Lewis-Säure (Zink-Kation) statt zweier Protonen zurückgeführt ^[242].

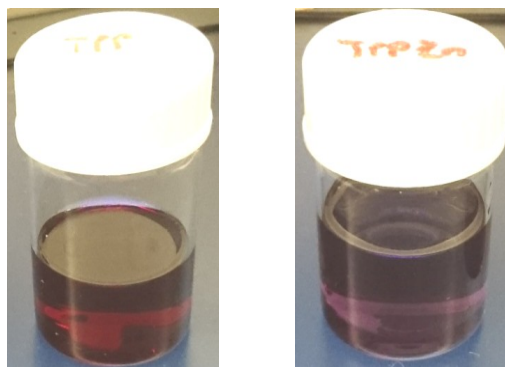


Abbildung 24: 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (links, **33**) und 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink-(II) (rechts, **96**) in Chloroform.

Im IR-Spektrum werden die Schwingungen im aromatischen Ring verschoben. Die Streckschwingung der Pyrrol-Kohlenstoffe liegen nun bei 1440 cm^{-1} und 1472 cm^{-1} statt vorher 1471 cm^{-1} und 1556 cm^{-1} . Auch die Spreizdeformationsschwingung des Pyrrols wird von 875 cm^{-1} auf 850 cm^{-1} verringert. Veränderungen bei den Phenylringen sind nicht zu sehen.

Dieses entspricht der Aussage, dass die Verschiebung mit dem leicht verlängerten Abstand der Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung im Porphyrinring einhergeht, welche von dem ionischen Einfluss herrührt ^[243]. Die Streckschwingungen von Pyrrol und den Phenylringen im Bereich 1400 bis 1600 cm^{-1} kommen in ähnlichen Bereichen. Diese Banden können nicht eindeutig zugeordnet werden. Einige sind im Spektrum des Porphyrin-Zink(II)-Komplexes **96** breiter.

Die Soret-Bande im UV/VIS-Spektrum wird vom Porphyrin-Zink(II)-Komplex **96** nach Insertion des Zink-Kations leicht um 4 nm von 418 nm auf 422 nm verschoben (Abbildung 25). Die Lage und Verschiebung der einzelnen Banden hängen dabei vom Lösungsmittel ab. Die Messungen in Tetrahydrofuran zeigen ein sehr ähnliches Bild im Vergleich zu Chloroform. Die Abweichung in Toluol ist größer. Auch in der Literatur sind nur geringe Verschiebungen bekannt ^[76,244,245].

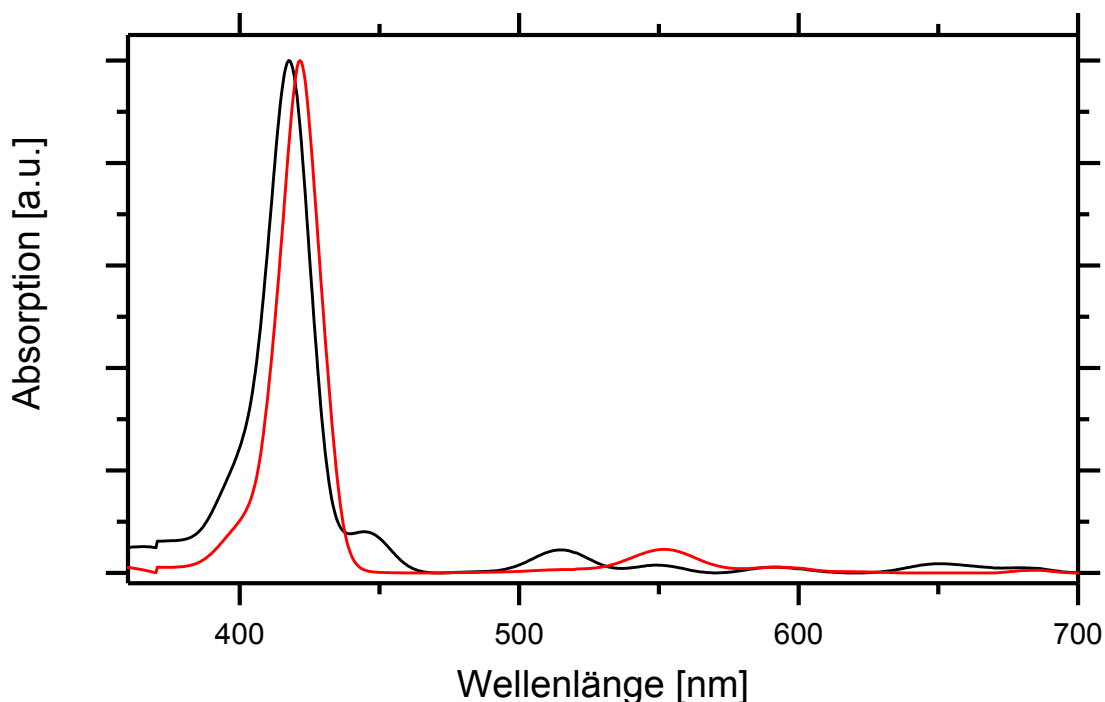


Abbildung 25: UV-Spektren von Porphyrin-Zink(II)-Chelat (rot, **96**) und 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (schwarz) in Chloroform.

Die Veränderungen im Q-Band sind auffälliger. Wie in Kapitel 3.5 aufgeführt wird durch Erhöhung der Symmetrie das Spektrum vereinfacht. Die Dipol Übergänge sind in der x- und y-Richtung nun gleich (Schema 36). Es entsteht ein cyclisch konjugiertes 16-Zentren-System mit 18π Elektronen. Die vier Stickstoffatome sind gleich und das metallierte Porphyrin kann nun über eine D_{4h} -Symmetrie beschrieben werden. Der Einfluß eines zentralen Metallatoms auf das Porphyrin erfolgt über Konjugation eines p-Orbitals mit den π -Orbitalen des Ringes. Zink ist ein Nebengruppenelement, bildet wie die anderen d10-Metalle Cadmium und Quecksilber trotzdem kaum π -Metall-Kohlenstoff-Komplexe aus ^[243]. Nur die a_{2u} -Symmetrie des HOMOs wird vom Metall aufgrund der Elektronendichte an dieser Stelle beeinflusst ^[74,246]. Die energetische Lage dieses Orbitals steigt mit der fallenden Elektronegativität des Metalls. Die Absorptionsmaxima werden intensiver und bathochrom verschoben. Die unterschiedlichen Lösungsmittel ergeben eine geringe Verschiebung ^[247]. Der Unterschied hängt vom Koordinationsverhalten des Lösungsmittels ab ^[242].

Bekannt sind auch N-, L-, M- und X-Banden des 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (**96**). Diesen Banden konnte bisher noch kein theoretischer Hintergrund zugeordnet werden ^[246]. Es wird vermutet, dass diese auf Übergänge zwischen niedrigeren besetzten Molekülorbitalen zum LUMO hervorgerufen werden ^[86].

Im ^1H -NMR-Spektrum gibt es nur wenige Unterschiede. Der Peak der Protonen in β -Stellung des Porphyrins wird von 8,85 zu 8,95 ppm verschoben. Die Protonen der Phenylringe werden fast nicht beeinflusst. Die freien Basen-Protonen bei -2.78 ppm sind nicht mehr vorhanden.

Auch im ^{13}C -NMR-Spektrum gibt es nur geringe Veränderungen, die innerhalb des aromatischen 16-Zentren-Systems größer sind als beim Rest. Die beobachteten Veränderungen entsprechen den nach dem Gouterman-Modell vorhergesagten Veränderungen.

Die Komplexierung von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**) mit Zink(II)-Ionen ist bei moderaten Reaktionsbedingungen erfolgreich gewesen. Die in der Literatur ^[54] verwendete hohe Reaktionstemperatur ist nicht notwendig gewesen.

4.4.2 Tetraphenylporphyrin-Zinn(II)-Komplex **158**

Zinn(II)-Ionen lassen sich wie Zink(II)-Ionen einbringen (Schema 87). Die Farbe der Lösung mit 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(IV) (**158**) erscheint nun bläulich (Abbildung 26).

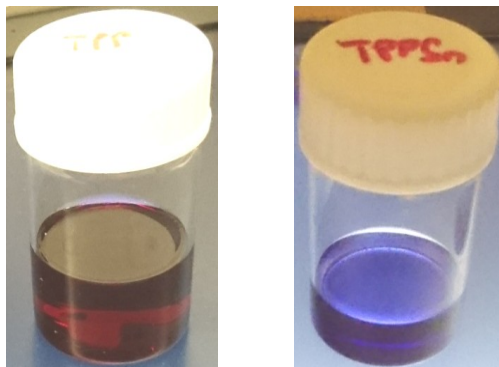


Abbildung 26: 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (links, **33**) und 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(II) (rechts, **158**) in Chloroform.

Bei der Komplexbildung mit dem Zinn(II)-Kation werden, analog zur Komplexierung mit Zink(II), die nach dem Goutermann-Modell erwarteten Veränderungen im UV-Spektrum beobachtet. Es sind nur noch zwei Übergänge im Q-Band statt vier gemessen worden. Die Soret-Bande wird von 422 nm auf 427 nm verschoben.

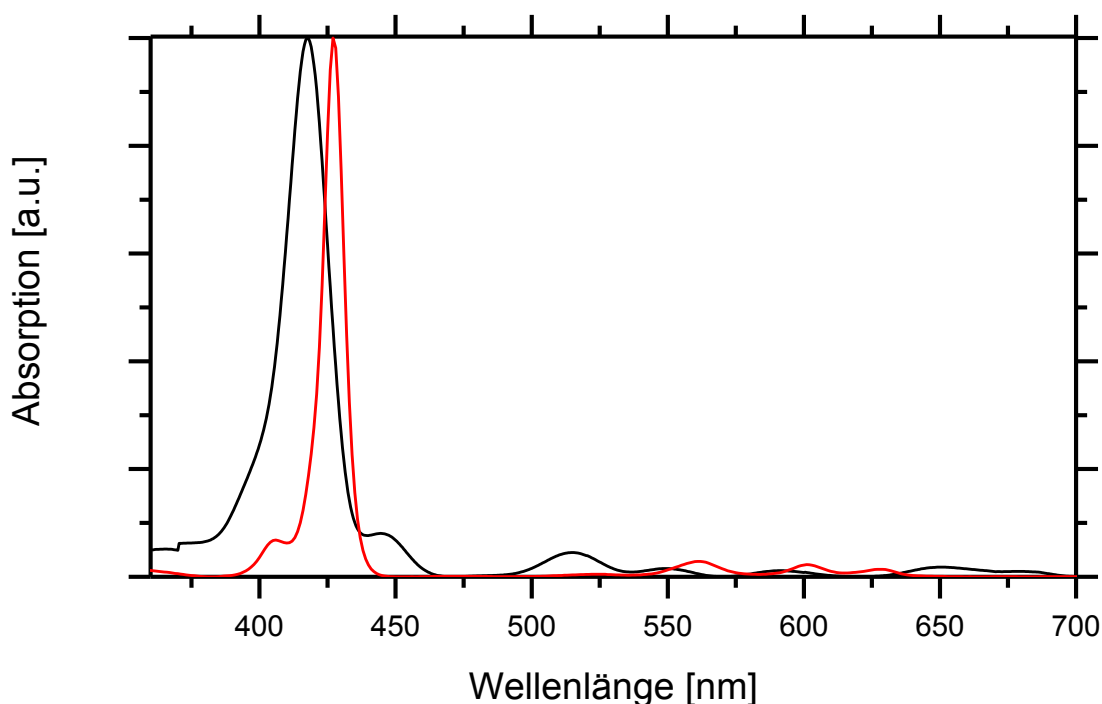


Abbildung 27: UV-Spektren von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-zinn(II)-porphyrin (rot, **158**) und 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (schwarz, **33**) in Chloroform.

Wie schon bei dem Porphyrin-Zink(II)-Komplex **96** gibt es kaum Veränderungen im ^1H -NMR-Spektrum. Die Protonen der Phenylringe werden fast nicht beeinflusst. Die freien Amin-Protonen sind nicht mehr vorhanden. Der Peak der Protonen in β -Stellung des Porphyrins wird stärker von 8.85 zu 9.15 ppm verschoben.

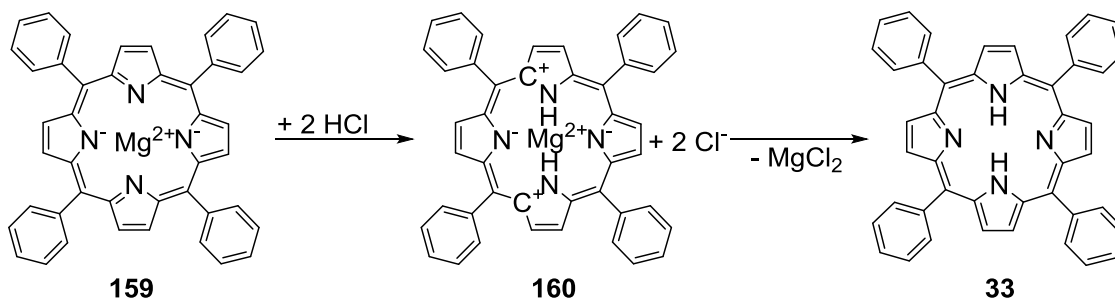
Auch die Verschiebungen in den ^{13}C -NMR-Spektren entsprechen den bisherigen Ergebnissen. Sie sind wie bei den Zink(II)-Chelaten **96** tieffeldverschoben. Die Veränderungen bei Farbe, UV- und ^1H -NMR-Spektren ist stärker ausgeprägt. Das gilt besonders für die Wasserstoffatome in β -Stellung.

Die Komplexierung von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**) mit Zinn(II)-Ionen ist wie schon die Komplexierung mit Zink(II)-Ionen (siehe Kapitel 4.4.1) erfolgreich gewesen. Allerdings wird das Zinn(II)-Ion im gebildeten Porphyrin-Zinn(II)-Komplex schon durch Spuren von Sauerstoff oder Chlor zum Zinn(IV)-Ion oxidiert ^[248]. Deswegen ist von der Bildung des 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(IV) (**158**) auszugehen.

4.4.3 Tetraphenylporphyrin-Magnesium(II)-Komplex **159**

Die Chelatisierung mit Magnesium(II)-Ionen hat nur in geringen Maßen stattgefunden (Schema 88). Der Tetraphenylporphyrin-Magnesium(II)-Komplex **159** ist sehr licht-

empfindlich und kann wie andere labile Metalloporphyrine, zum Beispiel Blei(II)-, Cadmium(II)- und Quecksilber(II)-Porphyrin-Komplexe, durch Säuren leicht demetallisiert werden. Dieses erfolgt über die Bildung eines 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin-21,23-magnesium(II)-22,24-protonen-Komplexes (**160**), welcher zum Porphyrin (**33**) zerfällt (Schema 59).



Schema 59: Demetallierung eines 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-magnesium(II) (**159**) mit Salzsäure über den 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin-21,23-magnesium(II)-22,24-Protonen-Komplex zum Porphyrin (**33**).

Das Porphyrin selber reagiert leicht mit der Säure unter Bildung des Porphyrin-Dikations (H₄TPP²⁺) **161** ^[249]. Während Pyridin (**22**) unter Bildung eines Adduktes das Porphyrin stabilisiert und es vor Reaktionen am Metall-Ion schützt, reagieren andere Basen wie Kalium-*tert*-butanolat oder Ammoniumhydroxid mit dem Porphyrinkation. Die stabilen Metall-Porphyrine mit Eisen(III), Kobalt(II), Nickel(II), Paladium(II) oder Platin(II) können auf diese Weise nicht demetalliert werden.

4.4.4 Chelatisierung der polymergebundenen Porphyrine

Die Metall-Komplex-Bildung des polymergebundenen Porphyrins **150** zeigt das gleiche Verhalten wie Umsetzung beim 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrins (**33**) mit Zink(II) (Schema 89). In Chloroform erscheint das Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**, Abbildung 28) allerdings gelb.

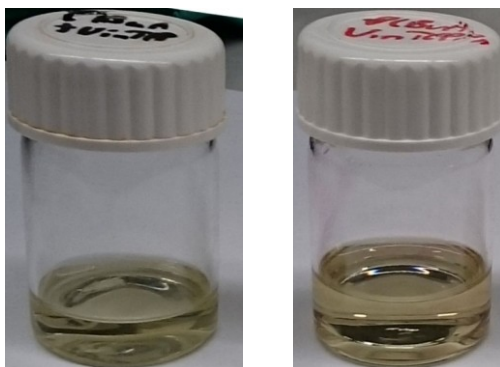


Abbildung 28: 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-co-*n*-butylacrylat-Polymer (links, **150**) und Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (rechts, **162**) in Chloroform.

Es konnten nur sehr geringe Veränderung in den IR- (Abbildung 29), UV- (Abbildung 30) und NMR-Spektren festgestellt werden.

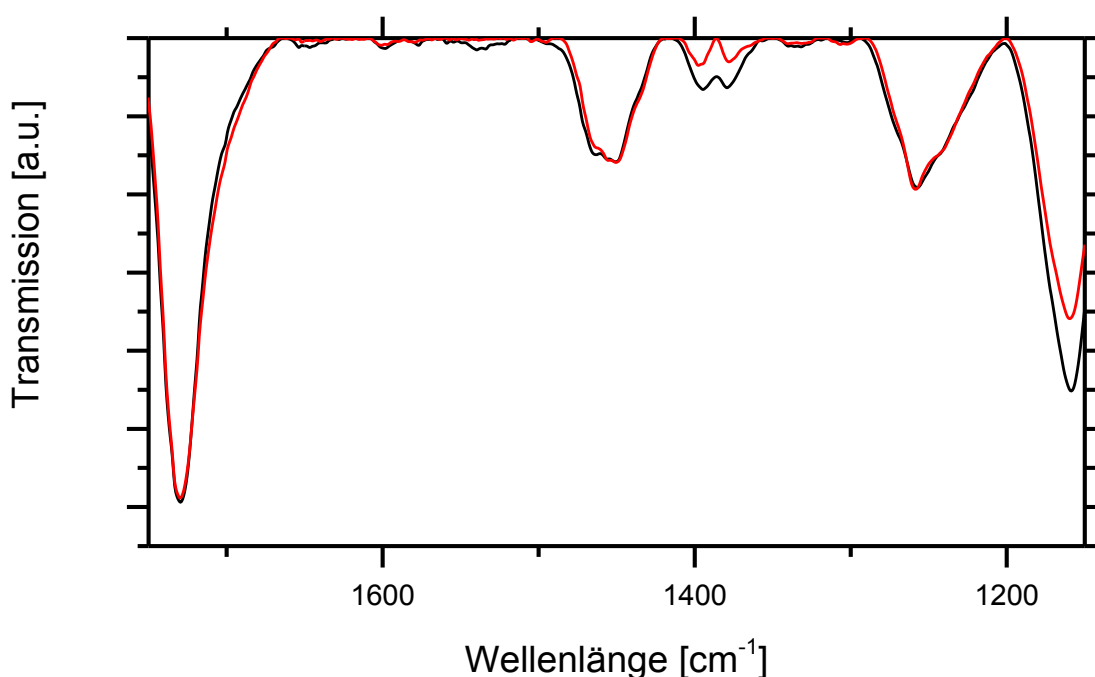


Abbildung 29: IR-Spektren von Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-co-*n*-butylacrylat) (schwarz, **150**), Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (rot, **162**).

Wang et al. ^[86] zeigen, dass die Veränderungen auf den Einfluss der Substituenten zurückgehen. Nach dem Goutermann-Modell beeinflussen unterschiedliche Substituenten in *meso*-Position, im Gegensatz zur β -Position, das Porphyrin nur sehr gering. Im UV-Spektrum ist das gleiche Verhalten zu beobachten (Abbildung 30).

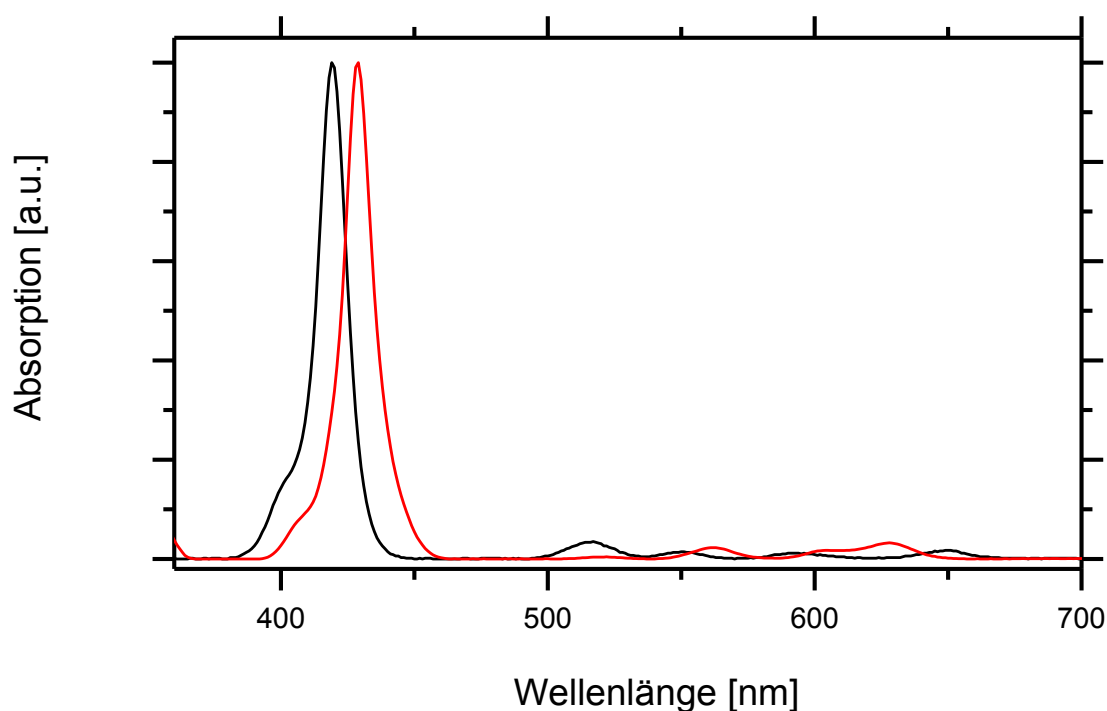


Abbildung 30: Absorption im UV/VIS-Bereich von Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co-*n*-butylacrylat) (schwarz, **150**) und Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (rot, **162**).

Von der Umsetzung des Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co-*n*-butylacrylat)s (**150**) mit Magnesium(II)-Ionen ist aufgrund der unzureichenden Umsetzung bei den monomeren Porphyrinen abgesehen worden. Die Reaktionsbedingungen können zu Depolymerisation und Spaltung der Endgruppen ^[140] am 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-*n*-butylacrylat-Copolymer (**150**) führen. In der Literatur wird ein Abbau von Poly(*n*-butylacrylat) (**148**) sowohl bei 95 °C als auch durch UV-Bestrahlung in Tetrahydrofuran beschrieben ^[250]. Bei der Arbeitsvorschrift zur Umsetzung von Magnesium mit 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**) in einem stark basischen Milieu ist von einer Zersetzung des Poly(*n*-butylacrylat)s (**148**) auszugehen.

Die Komplexierung von 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-*n*-butylacrylat-Copolymer (**150**) mit Zink(II) konnte erfolgreich durchgeführt werden. Eine Beeinträchtigung des Polymers ist dabei nicht festgestellt worden.

4.5 Komplexierung mit Pyridin (22)

Das zentrale Element des molekularen Klettverschlusses ist die Komplexierung des Metall-Porphyrin-Komplexes mit Pyridin (22) bzw. dessen polymerangebundenen Derivaten. Das gebildete Netzwerk soll die angebundenen Elemente zusammenhalten. Als schwächste Bindung gibt die Stärke der koordinativen Bindung die Stärke des Klettverschlusses wieder.

4.5.1 Tetraphenylporphyrin-Zink(II)-Pyridin-Komplex 163

Aus dem 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (96, Abbildung 24) konnte mit Pyridin (22) ein 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Pyridin-Komplex (163), Abbildung 31) aufgebaut werden (Schema 90). Die Farbe ändert sich leicht zu einem anderen Violetttön.

Bei der Zugabe von Pyridin (22) zu 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (33) kommt es zu keiner Interaktion zwischen den Molekülen ^[167]. Dementsprechend ist das komplexierende Metall-Ion notwendig.

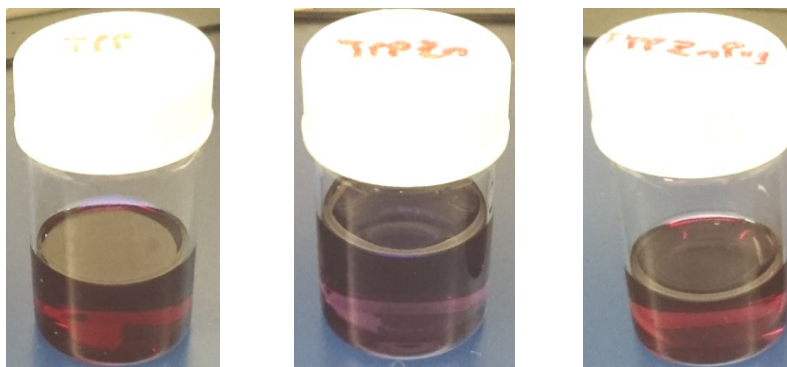


Abbildung 31: 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (links, 33), 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink-(II) (mittig, 96) und 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Pyridin-Komplex (rechts, 163) in Chloroform.

Mit der Komplexierung wird die Soret-Bande im UV-Spektrum nicht verändert (Abbildung 25). Bei der Q-Bande gibt es einen kleinen Unterschied in der Lage. Die Übergänge verschieben sich von 552 nm und 593 nm nach 554 nm und 594 nm. Die unterschiedlichen Lösungsmittel ergeben sehr ähnliche Ergebnisse. Allerdings wirkt auch das Pyridin (22) als Lösungsmittel ^[247]. In der Literatur gibt es im UV-Spektrum Verschiebungen im Bereich von 3 bis 6 nm ^[251] durch Komplexierung mit Pyridin (22). Veränderungen in dieser Größenordnung sind auch bei der Komplexierung mit primären, sekundären, tertiären und aromatischen Aminen ^[242] beschrieben. Diese

Verschiebung wird auf unterschiedliche Grade nicht planarer Verformung zurückgeführt^[242], welche unterschiedlich stark vom Lösungsmittel beeinflusst werden.

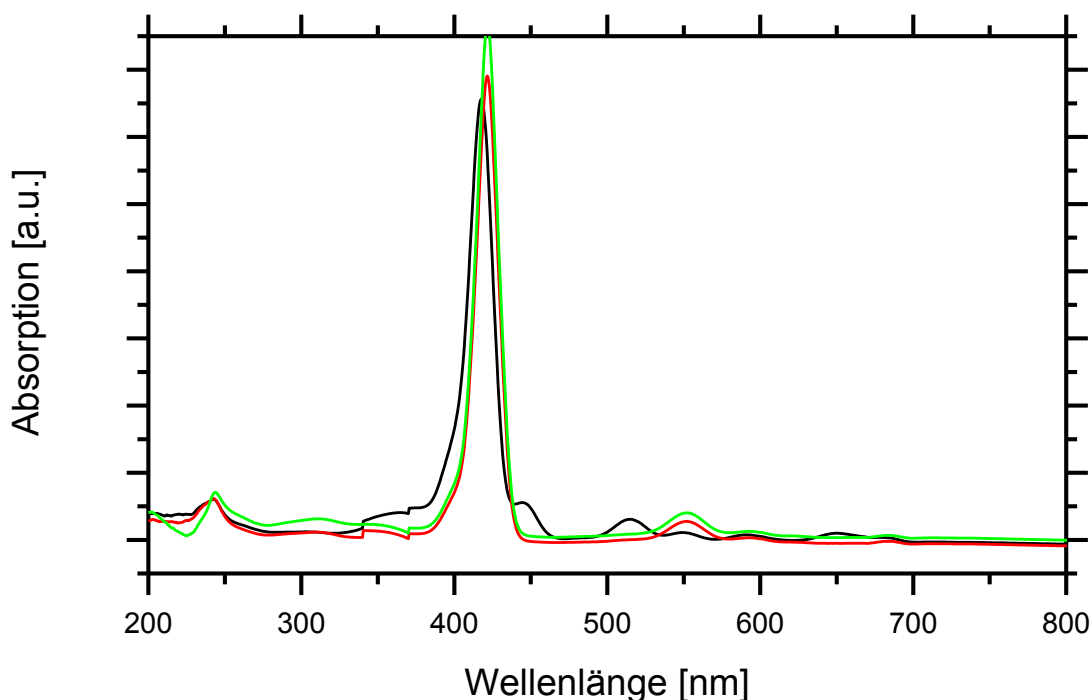


Abbildung 32: UV Spekten von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (rot, **96**), 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (schwarz, **33**) und 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Pyridin-Komplex (grün, **163**) in Chloroform.

Bei den IR-Spektren finden Veränderungen wie bei den anderen Methoden statt. Einige der Schwingungen wie die Spreizdeformationsschwingung der Pyridin-Gruppen verschieben sich leicht von 850 cm^{-1} auf 864 cm^{-1} . Auch andere Schwingungen wie die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Streckschwingungen zwischen 1500 und 1600 cm^{-1} sind leicht verschoben. Andere wie die Spreizdeformationsschwingung der Phenyl-Gruppen verändern sich nicht.

Im ^1H -NMR-Spektrum treten zusätzliche Pyridin-Signale auf. Auch die Signale, welche vom Porphyrin-Grundsystem ausgehen, sind leicht verschoben. Die Protonen in β -Position erscheinen nun bei 8.95 ppm statt 8.85 ppm . Die Integration der Signale deutet auf die Komplexierung nur eines Pyridins hin^[252]. Bei der Wiederholung der Komplexierung mit doppelter Pyridinmenge ist kein anderes Pyridin-zu-Porphyrin-Verhältnis erreicht worden. Wie in der Literatur beschrieben, komplexiert nur ein Pyridin. In der Literatur wird ebenfalls von ähnlichen Verschiebungen beim ^1H -NMR-Spektrum berichtet^[167,251]. Nur bei bis zu einem Äquivalent findet eine Verschiebung der Porphyrin-

Protonen statt. Darüber hinaus hingegen gibt es keine Veränderung. Bei den Pyridin-Signalen findet mit steigender Anzahl eine starke Tieffeldverschiebung statt. Dieses Verhalten wird neben der Komplexbildung auf einen Lösungsmittelleffekt zurückgeführt. Die vorliegenden Daten weisen auf eine erfolgreiche Komplexbildung von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (**96**) mit Pyridin (**22**) hin. Die Reaktion ist bei milden Bedingungen abgelaufen. Nebenprodukte oder eine Demetallierung konnte nicht ermittelt werden. Der 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Pyridin-Komplex (**163**) ist ausreichend stabil und konnte als violetter Feststoff über Wochen gelagert werden.

4.5.2 Tetraphenylporphyrin-Zinn(II)-Pyridin-Komplex 164

Auch der Porphyrin-Zinn(II)-Komplex **158** ist nach dem allgemeinen Verfahren mit Pyridin (**22**) behandelt worden (Schema 91). Die bläuliche Farbe ändert sich nicht.

Die NMR-spektroskopischen Daten weisen auf keine Umsetzung hin. Weder kommt es zu zusätzlichen Signalen des Pyridins noch zu einer Veränderung der bestehenden Signale des 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(II)s (**158**). Die Absorption im UV/VIS-Spektrum weist keine Unterschiede vor und nach der Komplexbildung auf (Abbildung 27). Die IR-Spektren variieren nur leicht in den Intensitäten der Signale.

Eine Erklärung für die ausbleibende Komplexbildung des Pyridins zum 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(II)-Pyridin-Komplex (**164**) liegt in der Oxidation des Zinn(II)-Ions zum Zinn(IV). Die zusätzlichen Liganden des Zentralatoms heben dessen Elektronegativität an und schirmt das Kation gegen das Pyridin (**22**) ab ^[253]. Eine Substitution der zusätzlichen Liganden durch Pyridin (**22**) ist auf Grund der stärkeren Bindung zu den ionischen Liganden unwahrscheinlich. Ebenfalls unwahrscheinlich ist die Substitution des Porphyrinliganden.

Zinn(IV)-Ionen bilden wie die anderen Hauptgruppenelemente sowie die Elemente der Zinkgruppe bevorzugt σ -Bindungen aus. Die Elemente der Zinkgruppe füllen vorzugsweise die d-Orbitale vor den s-Orbitalen aus und verhalten sich deswegen wie Hauptgruppenelemente. Bei σ -Bindungen koordiniert ein σ -Orbital des Liganden an ein leeres Orbital des Metalls ^[190]. Die restlichen Nebengruppenelemente und die Actinoide bilden neben den σ - auch π -Bindungen aus. Bei den π -Bindungen koordiniert das Metall mit einem leeren antibindenden Orbital des Liganden.

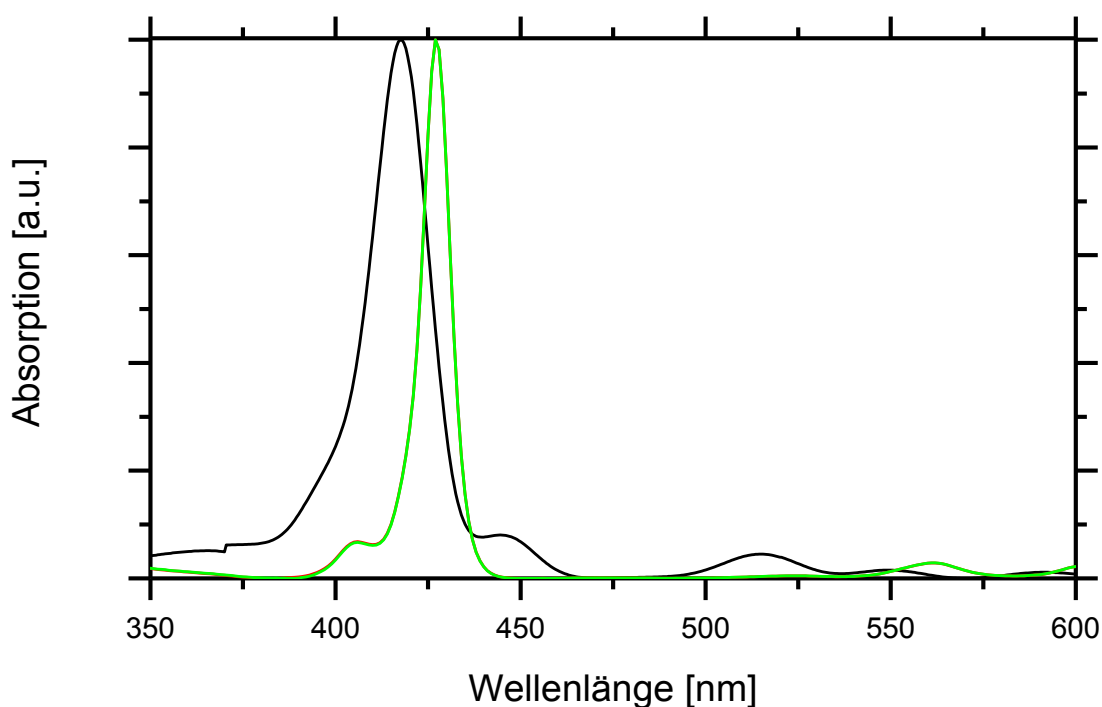


Abbildung 33: UV-Spektren von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(IV) (rot, **158**), 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (schwarz, **33**) und dem 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(IV) nach der versuchten Komplexbildung mit Pyridin (grün, **164**) in Chloroform.

4.5.3 Polymer-Komplex 165

Die Komplexbildung von Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**) mit Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (**153**) ist nach dem allgemeinen Verfahren (siehe Kapitel 6.8.1) durchgeführt worden. Die Reaktivität der polymergebundenen Substituenten unterscheidet sich nicht von den entsprechenden freien Verbindungen, allerdings wird die Reaktion von der eingeschränkten Beweglichkeit und sterischen Hinderung beeinträchtigt. Wie in der Einleitung aufgeführt, bildet diese Komplexbildung das Herzstück des molekularen Klettverschlusses.

Die Farbe wechselt zwischen dem gelben Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**, Abbildung 28) und farblosen Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (**153**) zu einem gelbgrünen Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)-Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)-Komplex (**165**) in Chloroform (Abbildung 34). Phasentrennung oder Flockenbildung ist nicht zu beobachten. Dieses ist aber auf Grund der hohen Verdünnung auch nicht zu erwarten.

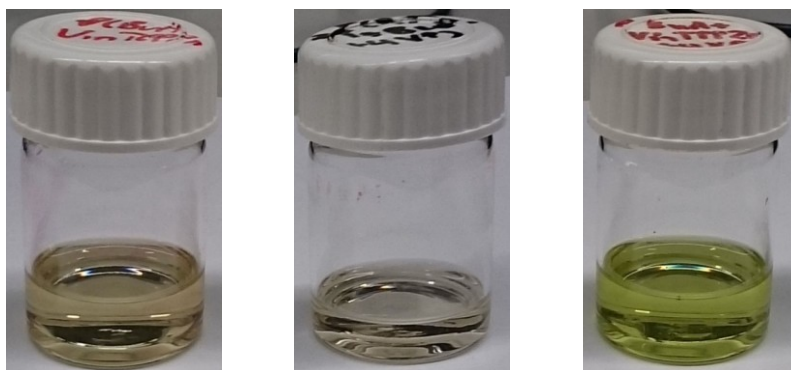


Abbildung 34: Poly(5-(3-vinylphenyl),10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (links, **162**), Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (mittig, **153**) in Chloroform und der Polymerkomplex **165** (links) aus Poly(5-(3-vinylphenyl),10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**) und Poly(4-vinylpyridin-*n*-butylacrylat) (**153**) in Chloroform.

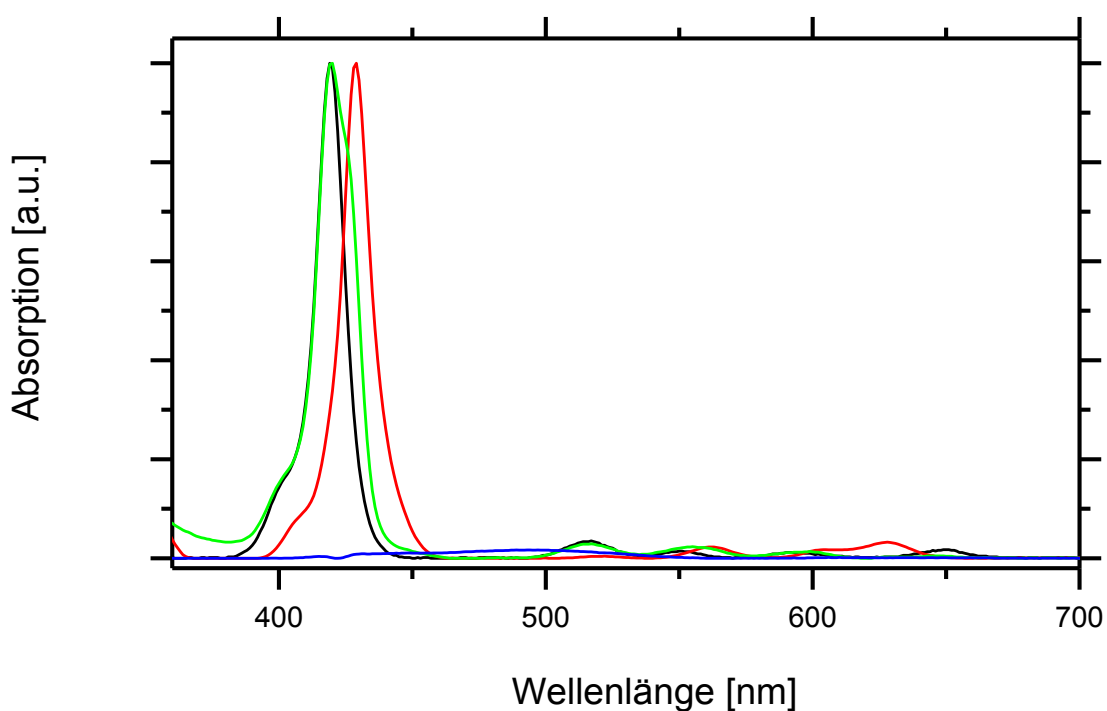


Abbildung 35: Absorption im UV/VIS-Bereich von Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)-Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)-Komplex (grün, **165**), Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-co-*n*-butylacrylat) (schwarz, **150**), Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (rot, **162**) und Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (blau, **153**).

Die UV-Spektren der Komplexierung von Poly(5-(3-vinylphenyl),10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**) mit Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (**153**) entsprechen der Aussage der Komplexierung von dem 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Komplex (**96**) zu dem 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Pyridin-Komplex (**163**). Im UV-Spektrum gibt es nur eine geringe Veränderung in der Lage der Soret-Bande von 419 nm zu 420 nm und keine Änderung bei der Q-Bande.

Die Veränderungen im IR-Spektrum entsprechen den Signalen des nicht polymergebundenen Komplexes aus 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (**96**) und Pyridrin (**22**). Die Spreizdeformationsschwingung der Pyridin-Gruppen verschiebt sich von 801 cm^{-1} auf 843 cm^{-1} . Die breite Bande im Bereich zwischen 900 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} kann ebenso beobachtet werden.

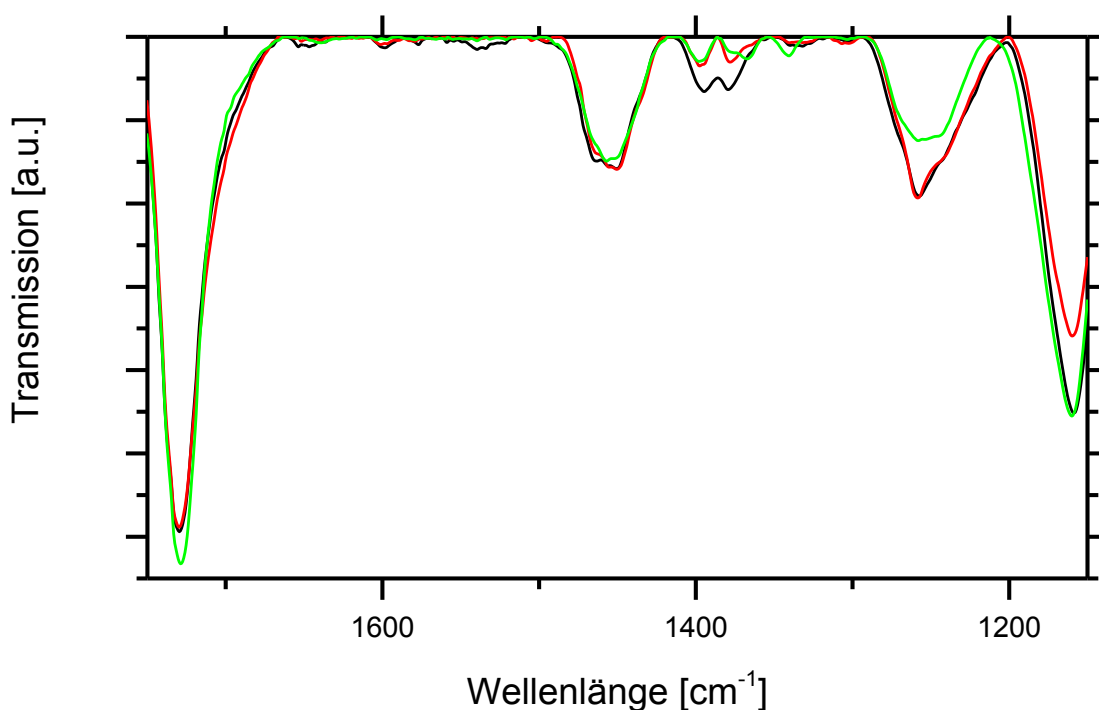


Abbildung 36: IR-Spektren von Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)-Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)-Komplex (grün, **165**), Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co-*n*-butylacrylat) (schwarz, **150**), Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (rot, **162**).

Das ^1H -NMR-Spektrum entspricht dem des Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)s (**162**) mit einem weiteren Signal bei

7.11 ppm. Dieses kann auf die zusätzliche 4-Vinylpyridin-Gruppe zurückgeführt werden.

Bei der DOSY-NMR-Spektroskopie wird das Spektrometer mit einem zusätzlichen Magneten modifiziert. Dieser transformiert das homogene Magnetfeld in einen linearen Magnetfeldgradienten bekannter Größe. In diesem Magnetfeld werden die unterschiedlichen Bestandteile anhand der unterschiedlichen translatorischen Beweglichkeit aufgetrennt und gemessen. Die DOSY-Methode gibt den Diffusionskoeffizienten jeder gelösten Komponente der Mischung wieder. Die bei der Polymerisation erhaltenen Polymere unterschiedlicher Kettenlänge ergeben unterschiedliche Diffusionskoeffizienten ^[254].

Der Diffusionskoeffizient kann mit Hilfe der Stokes-Einstein-Gleichung (Formel 8) berechnet werden. Diese beschreibt die Diffusion eines Moleküls in einer Newtonschen Flüssigkeit.

Formel 8: Stokes–Einstein-Gleichung.

$$D = \frac{kT}{6\pi\eta R_H}$$

D	Diffusionskoeffizient
k	Boltzmann-Konstante
T	Temperatur
η	Viskosität
R_H	Hydrodynamischer Radius

Aus der Stokes-Einstein-Gleichung folgt, dass der Diffusionskoeffizient proportional zur Molmasse ist (Formel 9). Die Proportionalität hängt von den empirischen polymerspezifischen Parametern A und α ab.

Formel 9: Zusammenhang zwischen Molmasse und Diffusion.

$$D = AM^\alpha$$

A, α	polymerspezifischer Parameter
M	Molmasse

Der hydrodynamische Radius gilt nur für monodisperse Systeme, bei denen das Polymer einer Kugel gleicht. Die genaue Gestalt ist aber nicht bekannt. Bei Polymeren

wird zumeist eine knäulartige oder eine ellipsoide Struktur angenommen. Diese führt in einigen Eigenschaften wie dem Reibungskoeffizienten zu Abweichungen.

Der Wert ist nahe am Diffusionskoeffizienten des Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylats) (**153**) von $2.7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$. Der Diffusionskoeffizient des Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)s (**162**) liegt bei $1.2 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$.

Der Koeffizient von Makromolekülen befindet sich normalerweise in einem Bereich um $10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$ ^[148].

Bei der Mischung wird eine Komplexbildung zwischen dem Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**) und dem Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (**153**) erhofft.

Aus den beiden DOSY-Spektren der Polymermischung konnte ein Diffusionskoeffizient von $2.3 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ ermittelt werden (Tabelle 5). Dies deutet auf eine geringe Molmasse hin. In den beiden DOSY-Spektren der Polymermischung ist nur noch ein Signal vorhanden. Im Rahmen der Messgenauigkeit findet eine Veränderung der Viskosität infolge der Abnahme der Polymerkonzentration statt. Dem Ergebnis der DOSY-Methode zufolge entspricht der ermittelte Wert ungefähr dem Diffusionskoeffizienten des Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)s (**153**). Das Polymer Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**) kann nicht detektiert werden. Einige der anderen Peaks können auf einen Restgehalt an Lösungsmitteln aus der Darstellung der Polymere zurückgeführt werden. Bei der Polymermischung **165** mit fünffachem oder zehnfachem Überschuß des Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)s (**153**) erscheinen einige sehr kleine Signale bei sehr niedrigen Diffusionskoeffizienten, wie dies bei dem Polymer-Komplex **162** zu erwarten ist. Diese Signale passen von der Lage zu einem Polymer mit einem *n*-Butylacrylat-Grundgerüst, allerdings fehlt das Signal des Methylen in direkter Nachbarschaft zur Ester-Gruppe im Bereich zwischen 3.90 - 4.02 ppm. Dieses kann auch nicht durch Vergrößerung des entsprechenden Bereiches gefunden werden (Abbildung 37). Dieses kann allerdings auch auf die niedrige Konzentration des gelösten Polymer-Komplexes **165** zurückgeführt werden. Bei einem gebildeten Komplex **165** wird erwartet, dass der Diffusionskoeffizient infolge der erheblichen Molmassenzunahme deutlich herabgesetzt wird.

Das vorliegende Ergebnis gibt einen Hinweis auf ein großes Netzwerk zwischen dem Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**) und Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (**153**) hin, welches in Chloroform ein Gel mit einer sehr hohen Molmasse bildet und deswegen nicht gemessen werden

kann. Übrig bleiben nur das überschüssige Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (**153**), welches nicht für die Bildung des Polymer-Komplexes **165** benötigt wurde.

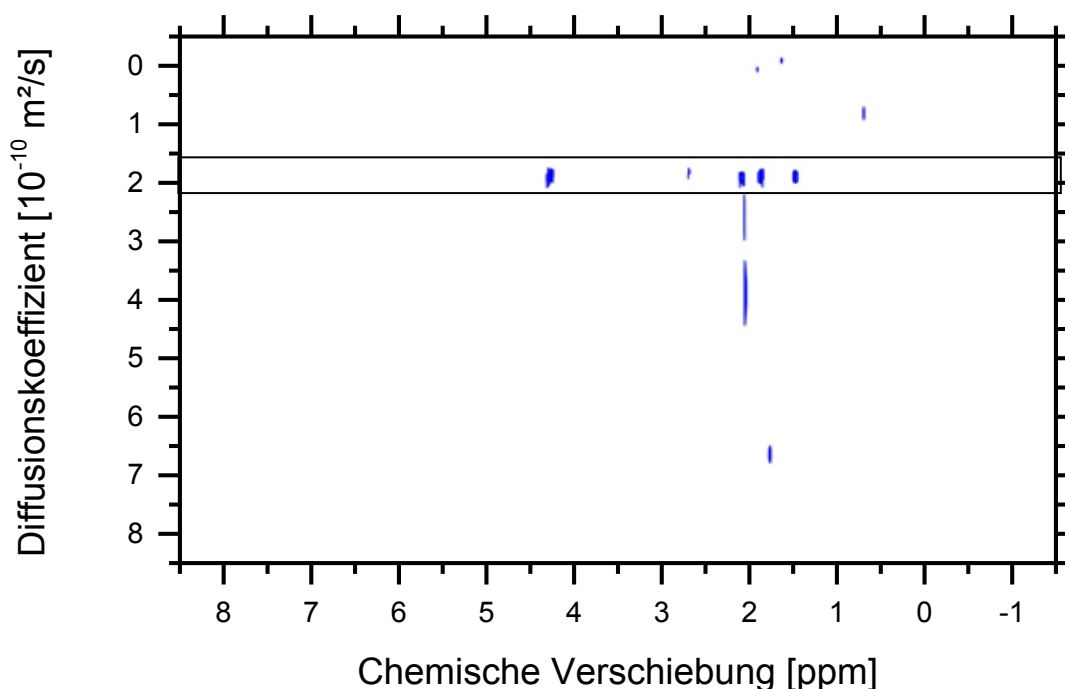


Abbildung 37: DOSY-NMR-Spektrum des Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)-Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)-Komplex (**165**) im Massenverhältnis von 1:10.

Die GPC-Spektren (Abbildung 38) zeigen das gleiche Ergebnis wie die DOSY-Messungen (Tabelle 5). Leichte Unterschiede zwischen DOSY- und GPC-Messungen können auf unterschiedliche Konzentrationen und Lösungsmittel zurückgeführt werden. Die gefundenen Molmassen in der Mischung aus Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**) und Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (**153**) sind nahe an denen des Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)s (**153**). Wie schon bei den DOSY-Spektren kann nur freies, nicht gebundenes Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (**153**) nachgewiesen werden. Die Molmasse des Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)s (**162**) ist mit 20 000 g/mol etwa viermal höher als die der Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)e (**153**).

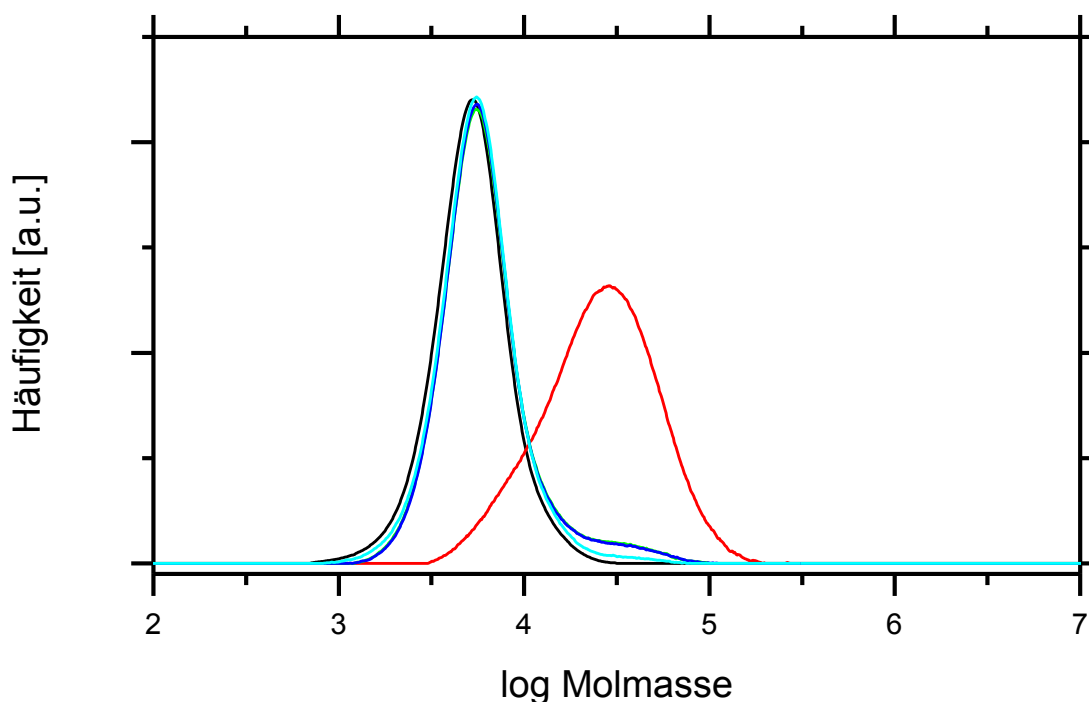


Abbildung 38: Molmassenverteilung des Polymerkomplexes **165** in den Verhältnissen von 1:1 (**grün**), 1:5 (**blau**) und 1:10 (**hellblau**), Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**rot**, **162**) zu Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (Schwarz, **153**).

Wie in den DOSY-Messungen ist das Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**) in der Mischung nicht mehr detektierbar.

Die GPC-Kurven weisen eine Schulter bei höheren Molmassen auf (Abbildung 38), die mit steigendem Überschuss an Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (**153**) geringer werden. Dieses weist auf noch restliches Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**) hin. Bei der Elutionskurve gibt es eine leichte Erhebung bei niedrigen Retentionszeiten. Diese sind sehr schwach ausgeprägt, erstrecken sich über einen längeren Zeitraum und können nicht mit Sicherheit den Polymeren zugeordnet werden. Allerdings ist durch die verschiedenen Kettenlängen und dem unterschiedlichen Einbau von vernetzungsfähigen Gruppen auch bei den komplexierten Polymeren mit sehr unterschiedlich großen Netzwerken zu rechnen. Größere Netzwerke können wie bei den DOSY-Messungen bei der Probenaufbereitung ausfallen oder durch die Vorsäule abgetrennt werden.

Tabelle 5: GPC- und DOSY-Ergebnisse der komplexierenden Polymere.

Polymer	M_n [g/mol]	PD	D [m ² /s]
P(4-VP-co-BuA) 153	4 600	1.26	$2.7 \cdot 10^{-10}$
P(VinTPP-Zn-co-BuA) 150	19 600	1.62	$1.2 \cdot 10^{-10}$
P(VinTPP-Zn-co-BuA) + P(4-VP-co-BuA) 165 1:1	5 300	1.43	$2.3 \cdot 10^{-10}$
P(VinTPP-Zn-co-BuA) + P(4-VP-co-BuA) 165 1:5	5 300	1.42	
P(VinTPP-Zn-co-BuA) + P(4-VP-co-BuA) 165 1:10	5 000	1.3	$2.3 \cdot 10^{-10}$

Die vorliegenden Untersuchungen passen zu der gewünschten Koordination. Dieses führt zu einem Verbinden der Polymerketten untereinander und stellt damit das Konzept des Klettverschlusses unter Beweis.

4.6 Anbindung auf eine Silicium-Oberfläche

Die Bedeutung des molekularen Klettverschluss liegt nicht nur in der eigentlichen Netzwerk-Bildung. In der Literatur gibt es eine große Auswahl an einfacheren Methoden zur Netzworkebildung, die das Ziel unter wesentlich geringerem Aufwand erreichen [137,254,255]. Die Vorteile der Methode entfalten sich erst nach der Anbindung an andere Materialien. Die zusammengehefteten Materialien können im Gegensatz zu herkömmlichen Klebern mehrfach reversibel verbunden und gelöst werden.

In der Literatur sind einige Strategien zur Anbindung von Porphyrinen an eine Siliciumoberfläche (siehe Kapitel 3.7) und anderen Materialien bekannt. In den meisten Fällen werden nur Porphyrine verwendet. Die Anbindung an Polymere ist selten, besonders wenn diese durch radikalische Polymerisation hergestellt worden sind.

4.6.1 Anbindung von RAFT-Silan **122**

In der Literatur ist das RAFT-Reagenz 2-(Phenylthiocarbonylthio)propionsäure-3-(dimethylmethoxysilyl)propylester (**25**) auf der Oberfläche eines Siliciumwafers ange-bunden worden. Silylether reagieren mit Silanol-Gruppen, welche auf der aktivierten Silicium-Oberfläche vorliegen (siehe Kapitel 3.6) [256]. Selbst das sterisch anspruchs-vollere dimerisierte RAFT-Reagenz 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyl-oxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (**122**) ist an die Silanol-Gruppe der Silicium-oberfläche **3** aufgebracht worden (Schema 94).

Für die Anbindung sind relativ hohe Temperaturen nötig gewesen, bei denen es zu Zersetzungsreaktionen des RAFT-Silans **122** kommen kann. Auf der Oberfläche des Siliciumwafers **166** sind Veränderungen in Form von kleinen Materiepunkten oder eine schwache Verfärbung erkennbar (Abbildung 39 bis Abbildung 43).



Abbildung 39: Kamera-Aufnahme vom Siliciumwafer **166** nach der Anbindung des RAFT-Silans **122** nach 24 Stunden.

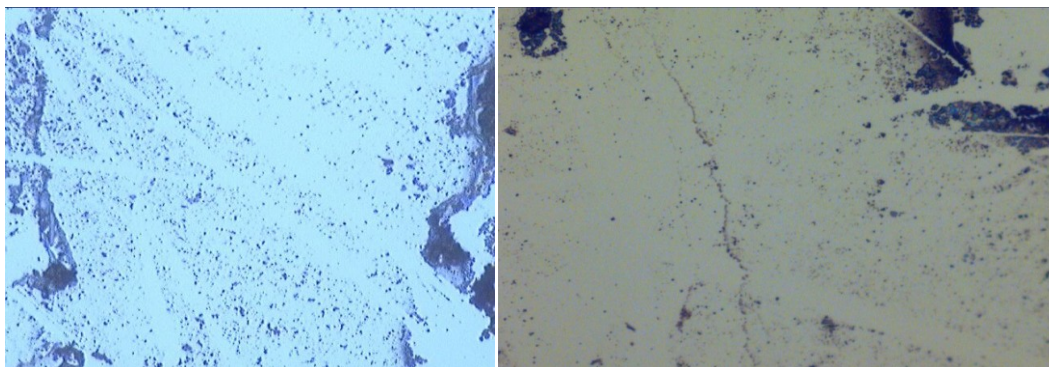


Abbildung 40: Hellfeld Mikroskop-Aufnahme des Siliciumwafers **166** nach der Anbindung des RAFT-Reagenzes **122** nach 4 Stunden auf der Oberfläche.

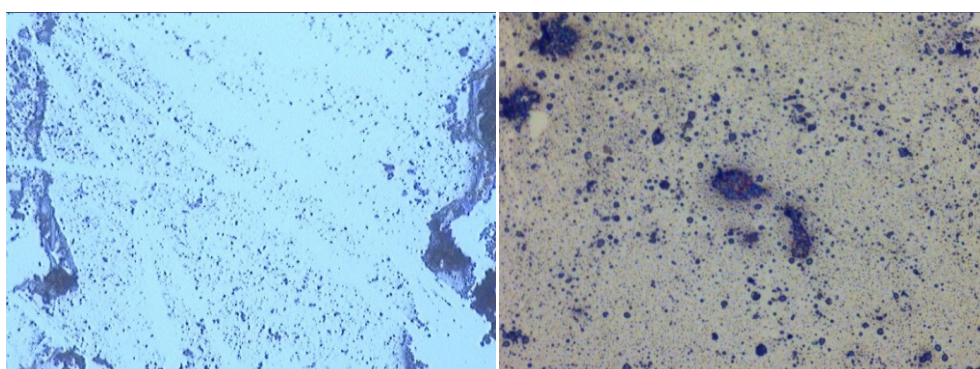


Abbildung 41: Hellfeld Mikroskop-Aufnahme des Siliciumwafers **166** nach der Anbindung des RAFT-Reagenzes **122** nach 8 Stunden auf der Oberfläche.

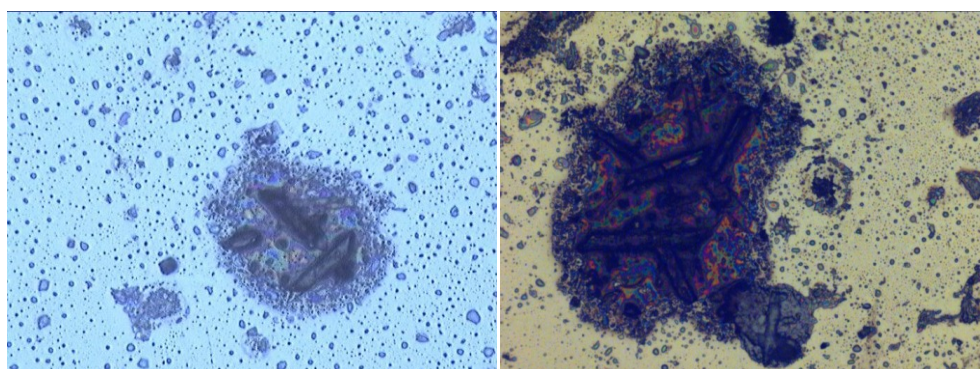


Abbildung 42: Hellfeld Mikroskop-Aufnahme des Siliciumwafers **166** nach der Anbindung des RAFT-Reagenzes **122** nach 12 Stunden auf der Oberfläche.

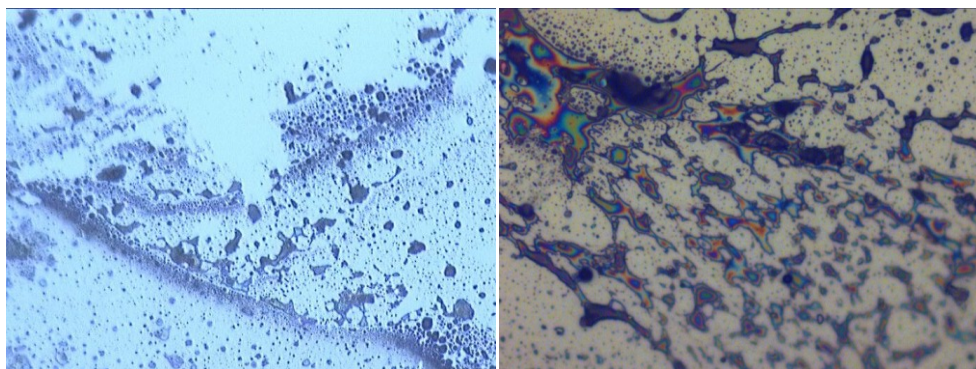


Abbildung 43: Hellfeld Mikroskop-Aufnahme des Siliciumwafers **166** nach der Anbindung des RAFT-Reagenzes **122** nach 24 Stunden auf der Oberfläche.

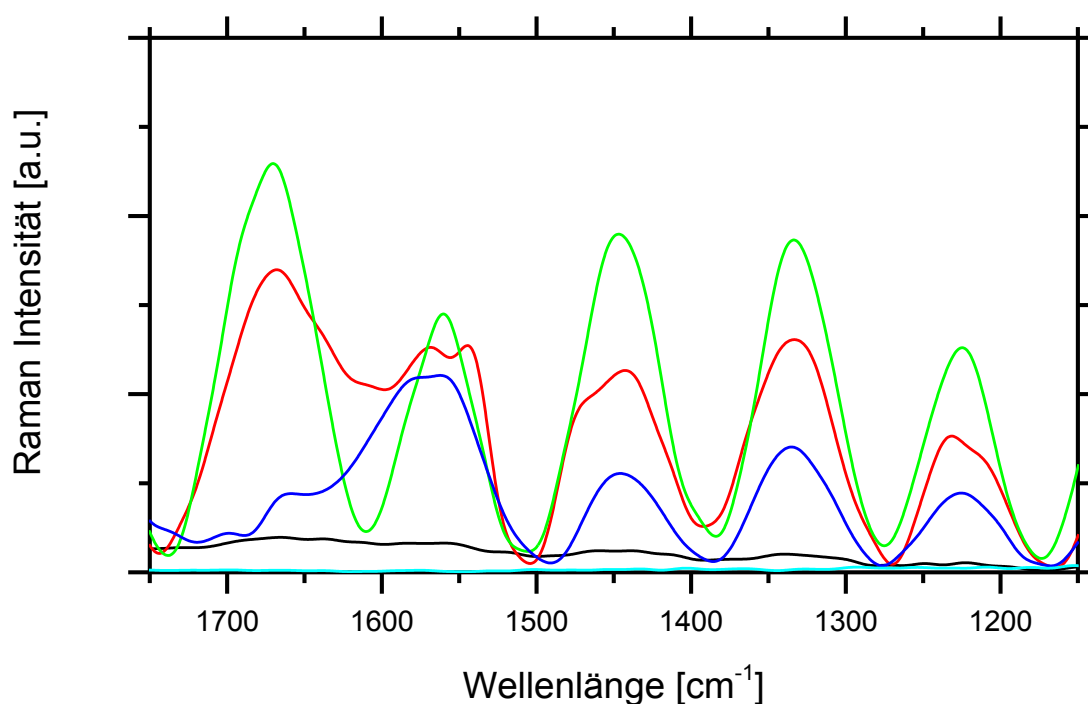


Abbildung 44: Raman-Spektren der Anbindung des RAFT-Silans **122** auf der Oberfläche des Siliciumwafers (**hellblau**, **3**) nach 4 (schwarz, **166**), 8 (**rot**, **166**), 12 (**grün**, **166**), 24 (**blau**, **166**) Stunden.

Die Raman-Spektren (Abbildung 44) zeigen eine Zunahme der C-H-Streckschwingungen bei 3000 cm^{-1} und weiterer charakterischer Schwingungen der funktionellen Gruppen. Aufgrund der geringen Menge an angebundenen RAFT-Reagenz auf der Oberfläche, welche eine nur wenige nm-dicke Schicht bildet, kann keine genaue Aussage über die einzelnen Schwingungen gemacht werden. Nach 4 Stunden nimmt die Intensität der Signale im erwarteten Bereich zu. Die Anzahl der noch reaktiven RAFT-Gruppen auf der Oberfläche konnte nicht bestimmt werden. Eine

Korrelation zwischen Reaktionszeit und der Intensität der Banden in den Raman-Spektren konnte nicht beobachtet werden.

Die XPS-Spektren zeigen eine Zunahme des Stickstoff- und Kohlenstoffanteils. Dem entsprechend nimmt der Anteil an Silicium ab. Der Sauerstoffanteil verändert sich auf Grund des Anteils an Sauerstoff der ursprünglichen Silicium-Oberfläche und den Sauerstoffgehalt im RAFT-Silan **122** weniger. Der Schwefelanteil kann auf Grund des geringen Anteils und Überlagerung durch Molybdän-Trägermaterial bei 230 eV und Silicium bei 165 eV nicht bestimmt werden.

Tabelle 6: Elementzusammensetzung aus XPS-Messungen vor (SiOH, **3**) und nach (RAFT 12 h, **166**) der Anbindung des RAFT-Silans **122**.

Element	Vor Anbindung SiOH (3)	Nach Anbindung Chip RAFT 12h (166)
C	14.3%	18.3%
O	33.1%	39.2%
N	0%	0%
Si	51.1%	38.1%
F	1.6%	2.2%
Na	0%	2.2%

Das detektierte Natrium und Fluor kann durch die Aufarbeitung der Siliciumwafer oder durch Überreste des Zonenschmelzverfahrens zurückgeführt werden.

Im Bereich des Silicium-2s-Orbital-Signals sind 2 Banden vorhanden. Die Verschiebung unterscheidet sich durch Aufladungseffekte zwischen vor und nach der Anbindung des RAFT-Silans **122** um ca. 5 eV. Dieses Phänomän ist bei isolatorischen Charakter der Beschichtung auf der Siliciumoberfläche nicht ungewöhnlich und wird auf eine Verschlechterung des Kontaktes zwischen der Probenrückseite und dem Probenhalter zurückgeführt. Der Kontakt zwischen Probe und Probenhalter dient auch für den Potentialausgleich. Die eine der beiden Banden gibt die Bindungen des Siliciumoxids und die andere die Bindungen des Siliciummetalls wieder. Die hinzukommende Si-O-Si-Bindung des angebondenen RAFT-Reagenzes ist nicht wahrnehmbar. Der Anteil des Siliciumoxids steigt dabei von 22.5% (Abbildung 45) auf 25% (Abbildung 46).

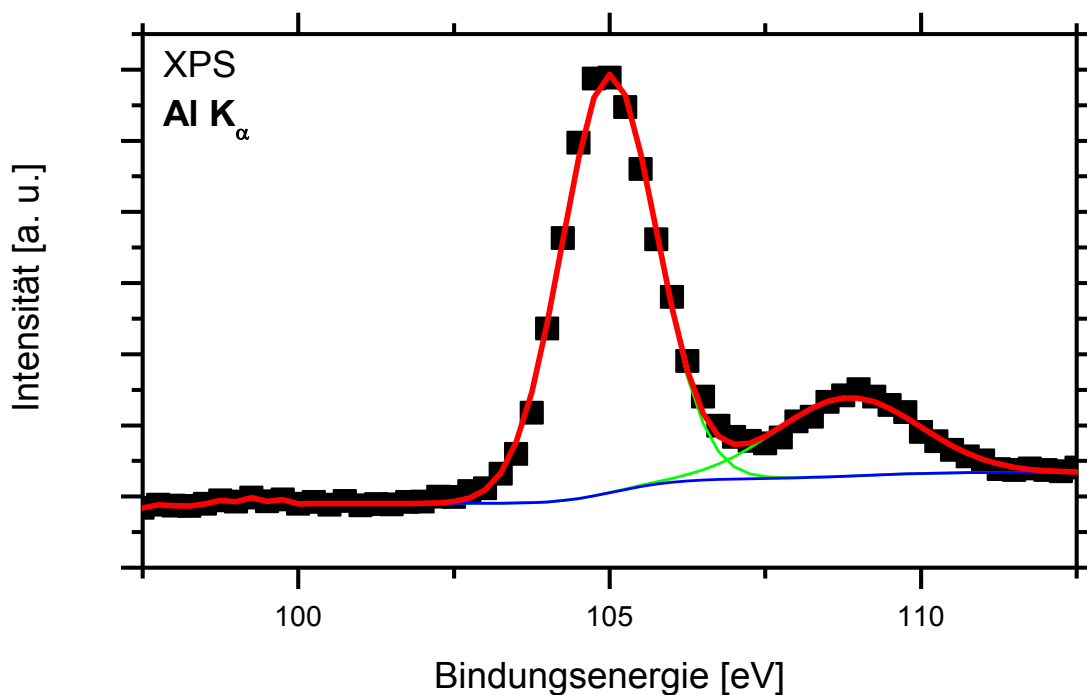


Abbildung 45: XPS-Spektrum des Siliciumwafers **3** (SiOH) mit dem Silicium-2p-Orbital-Signal (rot), der angenommenen Grundlinie (blau) und angenommenen Funktion (grün) vor der Anbindung des RAFT-Silans **122**.

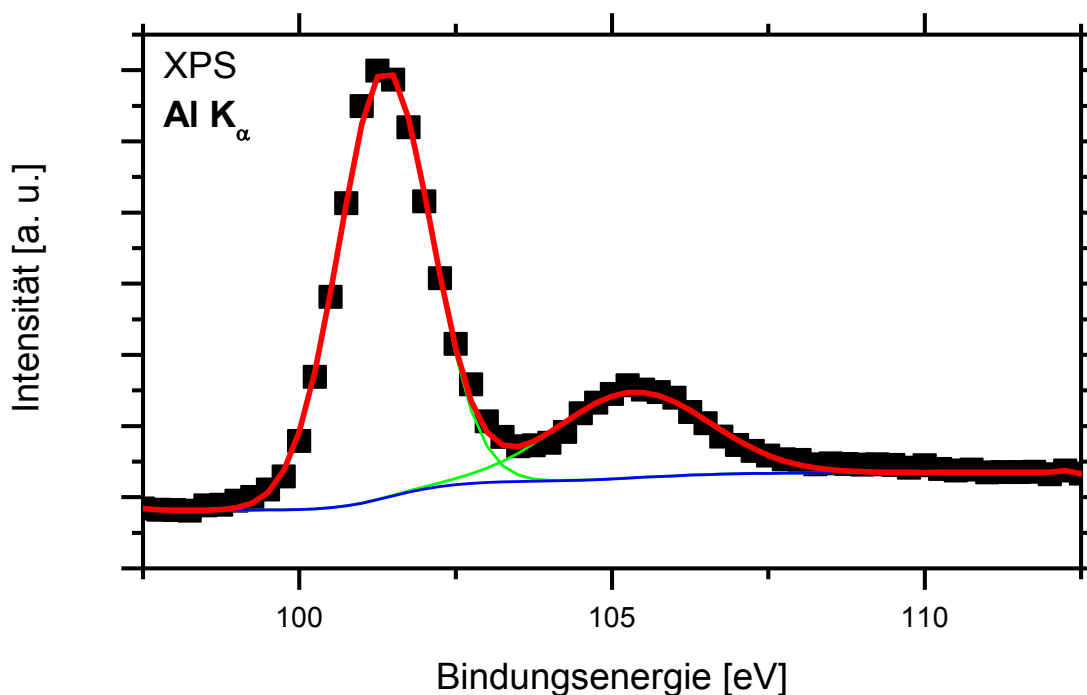


Abbildung 46: XPS-Spektrum des Siliciumswafers **166** (RAFT 12h) mit dem Silicium-2p-Orbital-Signal (rot), der angenommenen Grundlinie (blau) und angenommenen Funktion (grün) nach der Anbindung des RAFT-Silanes **122**.

Die vorliegenden Daten weisen auf eine Anbindung des RAFT-Reagenzes 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (**122**) an die Silanol-Gruppen auf der Oberfläche des Siliciumwafers **3** (Chip SiOH) hin. Bei den verwendeten Reaktionsbedingungen ist eine Beeinträchtigung der RAFT-Gruppe nicht auszuschließen und es konnte auch nur eine geringe Modifizierungen beobachtet werden.

Es ist versucht worden, mit Aluminiumchlorid (**167**) die Silylether-Gruppe des RAFT-Silans **122** zu spalten und in eine reaktivere Silylchlor-Gruppe der Verbindung **168** zu überführen. Bei Raumtemperatur hat keine Reaktion stattgefunden. Bei leichtem Erwärmen ist in dem NMR-Spektrum nur in Spuren eine Verschiebung zu erkennen, die dem gewünschten 2-(Phenylthiocarbonylthio)propionsäure-3-(dimethylchlorsilyl)propylester (**168**) entspricht. In wesentlich höherem Umfang hat eine Abspaltung der Carbonsäureester- und Dithiocarbonsäureester-Gruppen stattgefunden. Die Silicium-Kohlenstoff-Bindung ist ähnlich stabil wie die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung ^[214]. Hingegen ist die Silicium-Sauerstoff-Bindung stabiler als die Kohlenstoff-Sauerstoff-Bindung ^[190]. Letztendlich ist eine Spaltung des Dimers 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (**122**) zu der reaktiveren Chlorverbindung zur Anbindung nicht notwendig gewesen, weil eine Reaktion der Siliciumwafer-Oberfläche trotzdem stattgefunden hat.

4.6.2 Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**)

Die Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**) auf einer Siliciumoberfläche ist in der Literatur bekannt. Bei den Versuchen ist, um die Initiierung zu begrenzen, mit milden Reaktionsbedingungen gearbeitet worden (Schema 95). Die Zerfallsrate von AIBN (**157**) in Toluol beträgt bei 60 °C $9.8 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ und bei 70 °C $4.0 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$ und die von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**) in Aceton bei 70 °C $4.6 \cdot 10^{-5} \text{ s}^{-1}$. Aus den Messungen ergibt sich eine Halbwertszeit bei AIBN (**157**) bei 65 °C und bei 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure bei 88 °C von 10 Stunden ^[61].

Auf dem Siliciumwafer **169** mit der aufgetragenen 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**) sind auf den ersten Blick eine schwache Verfärbung und Ablagerungen zu erkennen (Abbildung 47). Ein genauerer Blick zeigt kleine Halbkugeln (Abbildung 48 bis Abbildung 50). In der Vergrößerung ist eine zunehmende Veränderung auf der Oberfläche zu sehen.



Abbildung 47: Kamera-Aufnahme von dem Siliciumwafer **169** (V-AIBN 55) mit der aufgetragenen 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**) nach 4 Stunden.

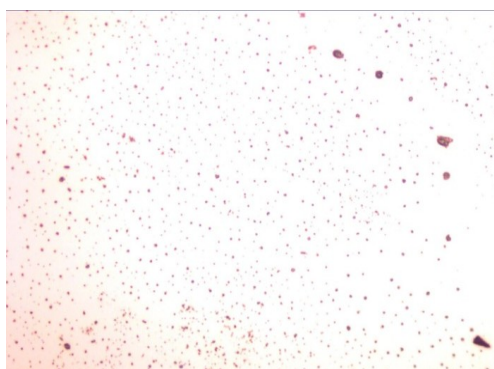


Abbildung 48: Hellfeld Mikroskop-Aufnahme von dem Siliciumwafer **169** (V-AIBN 45) nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**) bei 45 °C nach 4 Stunden in Tetrahydrofuran.

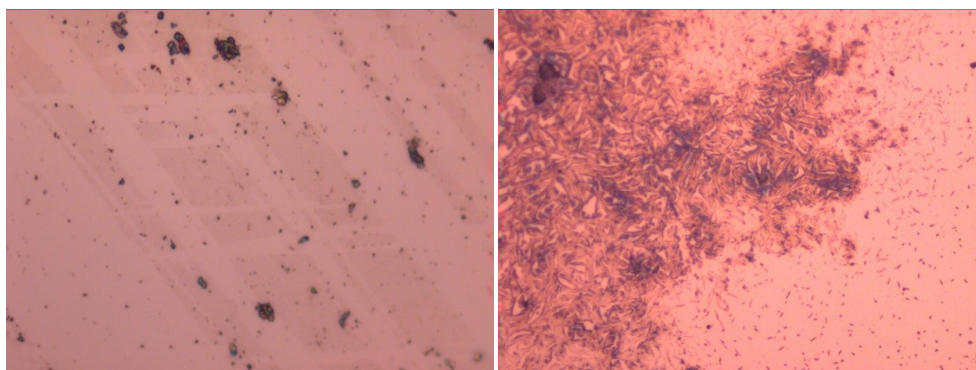


Abbildung 49: Hellfeld Mikroskop-Aufnahme von dem Siliciumwafer **169** (V-AIBN 55) nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**) bei 55 °C nach 4 Stunden in Tetrahydrofuran (links) und Toluol (rechts).

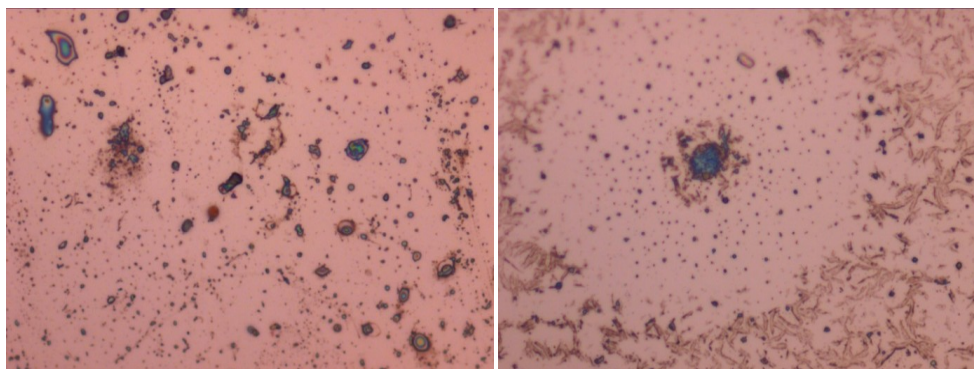


Abbildung 50: Hellfeld Mikroskop-Aufnahme von dem Siliciumwafer **169** (V-AIBN 65) nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-Cyanovaleriansäure (**28**) bei 65 °C nach 4 Stunden in Tetrahydrofuran (links) und Toluol (rechts).

Die Raman-Spektren (Abbildung 51 und Abbildung 52) und IR-Spektren (Abbildung 53) zeigen ebenfalls charakteristische Veränderungen.

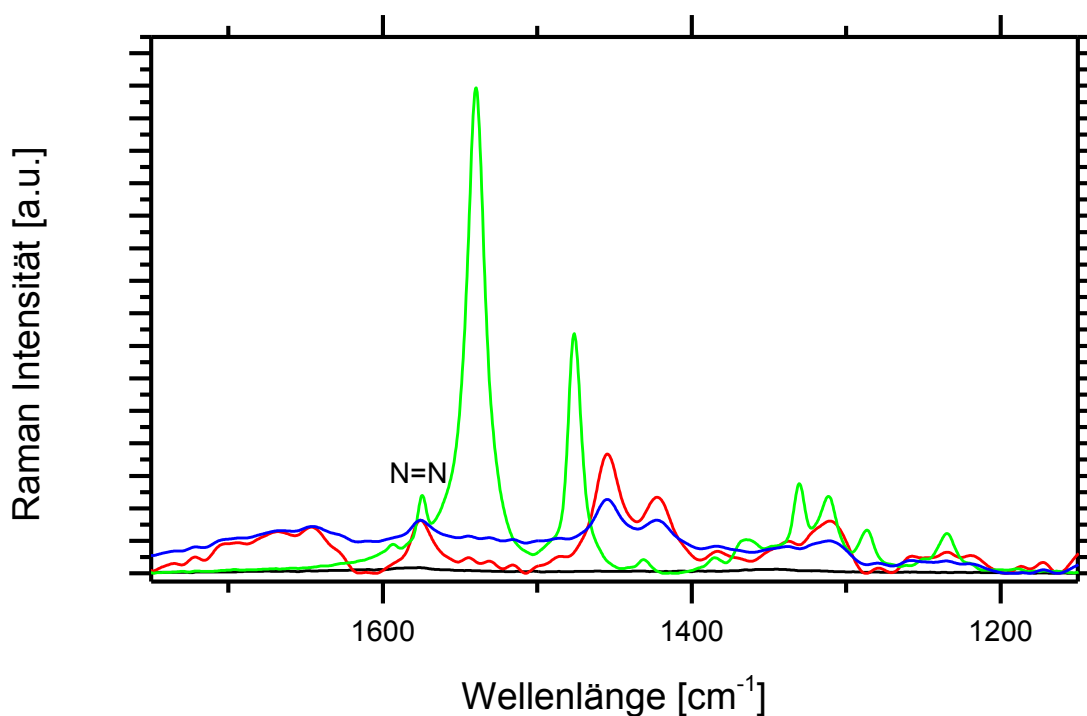


Abbildung 51: Raman-Spektren der Oberfläche des Siliciumwafers **169** nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**) (blau) bei 45 (schwarz, V-AIBN 45), 55 (rot, V-AIBN 55) und 65 °C (grün, V-AIBN 65) in Toluol.

Die Raman-Spektren zeigen, dass in Toluol (Abbildung 51) nach 4 Stunden erst bei 55 °C eine Anbindung stattfindet und sich bei 65 °C weitere Veränderungen in Intensität und Signalmuster ergeben.

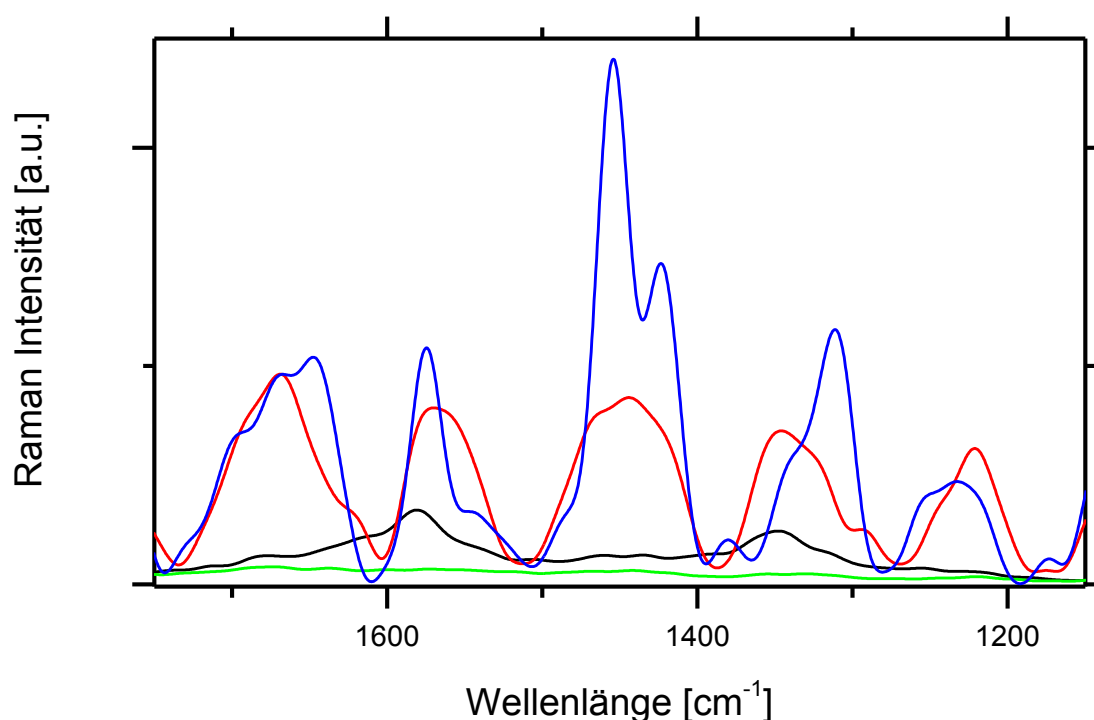


Abbildung 52: Raman-Spektren der Oberfläche des Siliciumwafers **169** nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**) (blau) nach 4 Stunden bei 45 (schwarz, V-AIBN 45), 55 (rot, V-AIBN 55) und 65 °C (grün, V-AIBN 65) in Tetrahydrofuran.

Bei der Anbindung in Tetrahydrofuran konnte bei 55 °C die höchste Intensität beobachtet werden. Bei 45 °C hat nur eine geringe Anbindung stattgefunden. Bei 65 °C sind fast keine Signale vorhanden. Dieses deutet auf eine Abspaltung bzw. den Zerfall des Initiators hin.

Neben der Anbindung auf der Oberfläche ist auch das Vorhandensein der Azo-Gruppe zu überprüfen. Bei der Initiierung wird durch Abspaltung von Stickstoff die Radikal-Funktion gebildet. Die Streckschwingung der Azo-Gruppe von AIBN (**157**) liegt im Raman-Spektrum bei 1545 cm^{-1} ^[257]. Im Raman-Spektrum der beschichteten Siliciumwafer als auch der nichtangebundenen 4-Azo-bis-4-Cyanovaleriansäure (**28**) ist bei 1578 cm^{-1} ein Signal zu erkennen. Die geringe Abweichung resultiert aus einem unterschiedlichen Substituenten und liegt im Rahmen der Literatur ^[258] (Abbildung 51 und Abbildung 52). Im IR-Spektrum ist diese Schwingung verboten. Bei den entsprechenden IR-Spektren ist daher in dem Bereich kein Signal vorhanden (Abbildung 53).

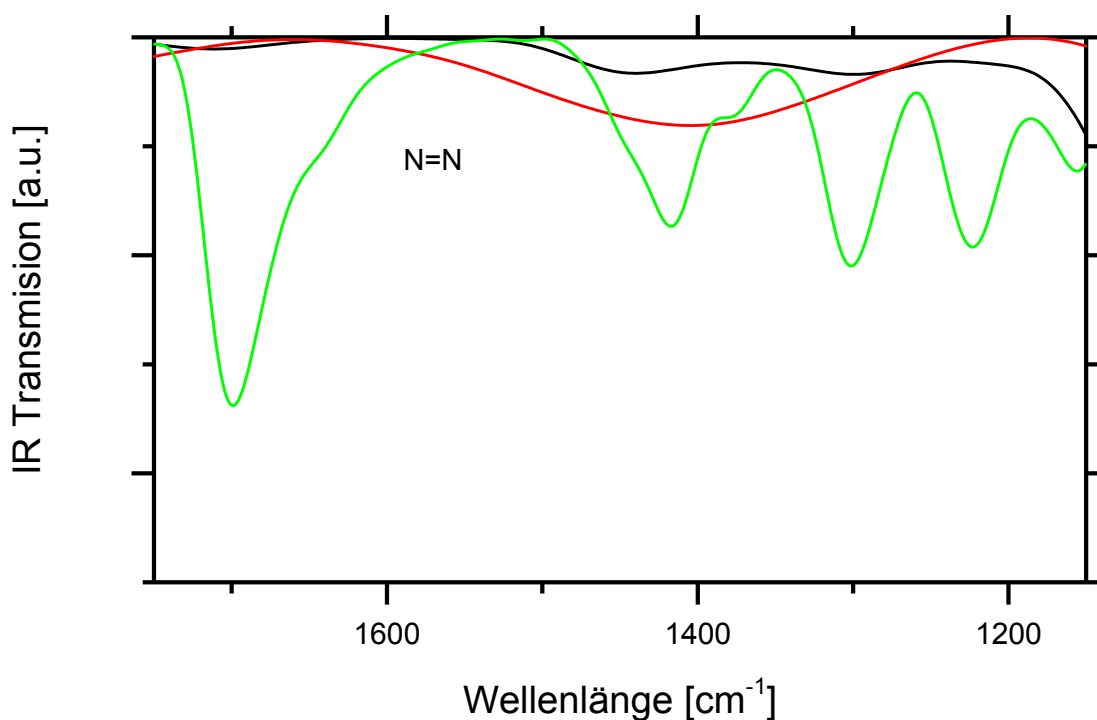


Abbildung 53: Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektren der Oberfläche des Siliciumwafers **169** nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**) (grün) auf der Oberfläche des Siliciumwafers nach 4 Stunden bei 55 °C (schwarz, V-AIBN 55) und 65 °C (rot, V-AIBN 65) in Tetrahydrofuran.

Die XPS-Spektren zeigen ebenfalls eine Zunahme der Bedeckung auf der Silicium-Oberfläche. Durch den angebundenen Initiator steigt der Kohlenstoffanteil und der Siliciumanteil sinkt dementsprechend.

Bei dem Siliciumwafer **169** (V-AIBN 55), bei dem die Anbindung nach 4 Stunden bei 55 °C in Tetrahydrofuran stattgefunden hat (Abbildung 54), ist ein Massenteil an Stickstoff von 4,3% gemessen worden. Weil bei dem Siliciumwafer **169** nur die 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure-Gruppe Stickstoff enthält, wird der Massenteil an Stickstoff auf die Verbindung umgerechnet. Dieses würde ca. 15% 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure-Gruppen auf dem Siliciumwafer bedeuten. Die Bestimmung des Stickstoffanteils ist aufgrund der geringen Intensität und der unregelmäßigen Grundlinie schwierig. Dementsprechend sollte der ermittelte Anteil an 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure-Gruppen nur als Richtwert aufgefasst werden.

Tabelle 7: Elementzusammensetzung aus XPS-Messungen der Oberfläche des Siliciumwafers **169** vor und nach der Anbindung des Initiators.

Element	Vor Anbindung SiOH 3	Nach An- bindung V-AIBN 55 THF (169)	Nach An- bindung V-AIBN 65 THF (169)	Nach An- bindung V-AIBN 65 Toluol (169)
C	14.3%	42.3%	38.7%	30.0%
O	33.1%	29.2%	28.9%	34.0%
N	0%	4,3%	0%	0%
Si	51.1%	21.6%	32.4%	36.0%
F	1.6%	0%	0%	0%
Na	0%	2.6%	0%	0%

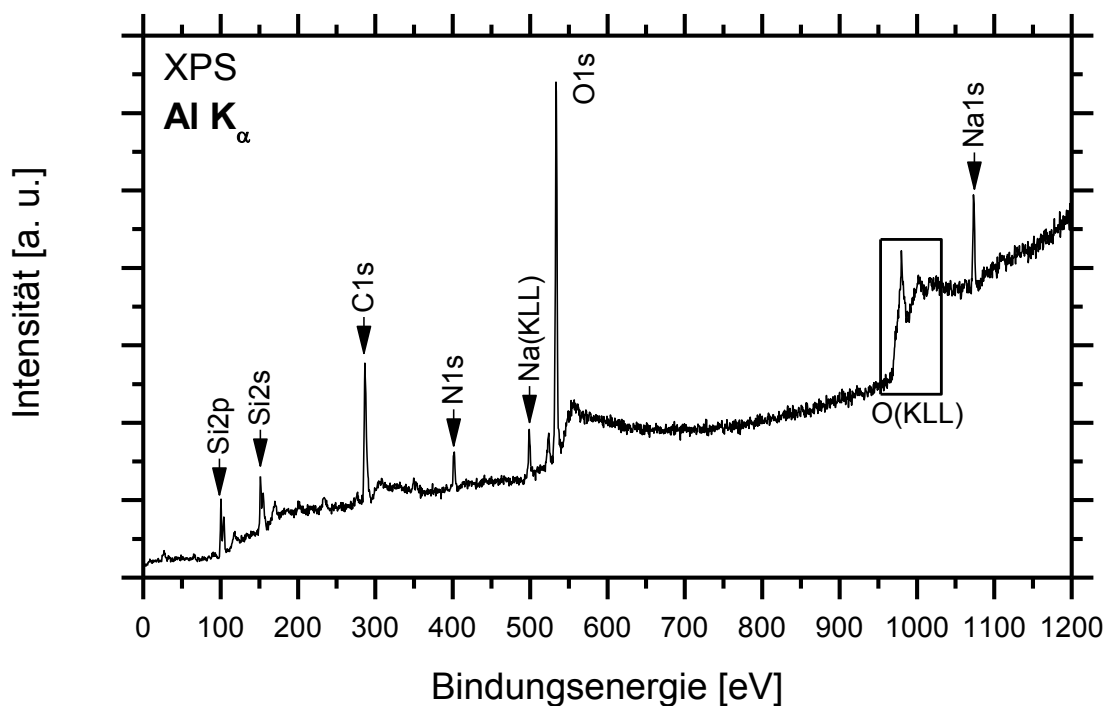


Abbildung 54: XPS-Spektrum von der Oberfläche des Siliciumwafers **169** nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**). Die Anbindung hat 4 Stunden bei 55 °C in Tetrahydrofuran stattgefunden.

Die Anbindung ist mit einem anderen Siliciumwafer bei 65 °C und 4 Stunden wiederholt worden. Die Umsetzung hat einen geringeren Stickstoffanteil aufgezeigt (Abbildung 55, Tabelle 7), was sich mit dem erwarteten Zerfall des Initiators deckt. Dieser Anteil ist zu klein, um ausgewertet werden zu können.

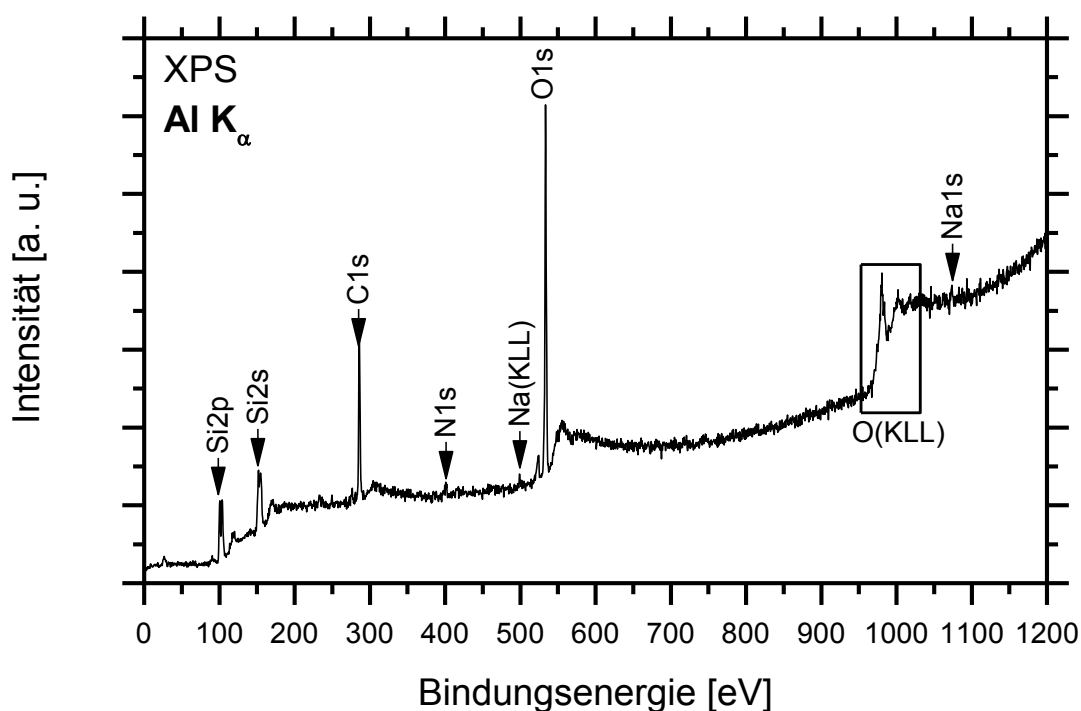


Abbildung 55: XPS-Spektrum von der Oberfläche des Siliciumwafers **169** nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**). Die Anbindung hat 4 Stunden bei 65 °C in Tetrahydrofuran stattgefunden.

Die Anbindung ist auch in Toluol bei 65 °C und 4 Stunden durchgeführt worden (Abbildung 56, Tabelle 7). Wie schon bei der Anbindung in Tetrahydrofuran bei gleicher Temperatur ist der Stickstoffanteil zu niedrig, um bestimmt zu werden. Dies deutet ebenfalls auf einen unerwünschten Zerfall bei 65 °C hin.

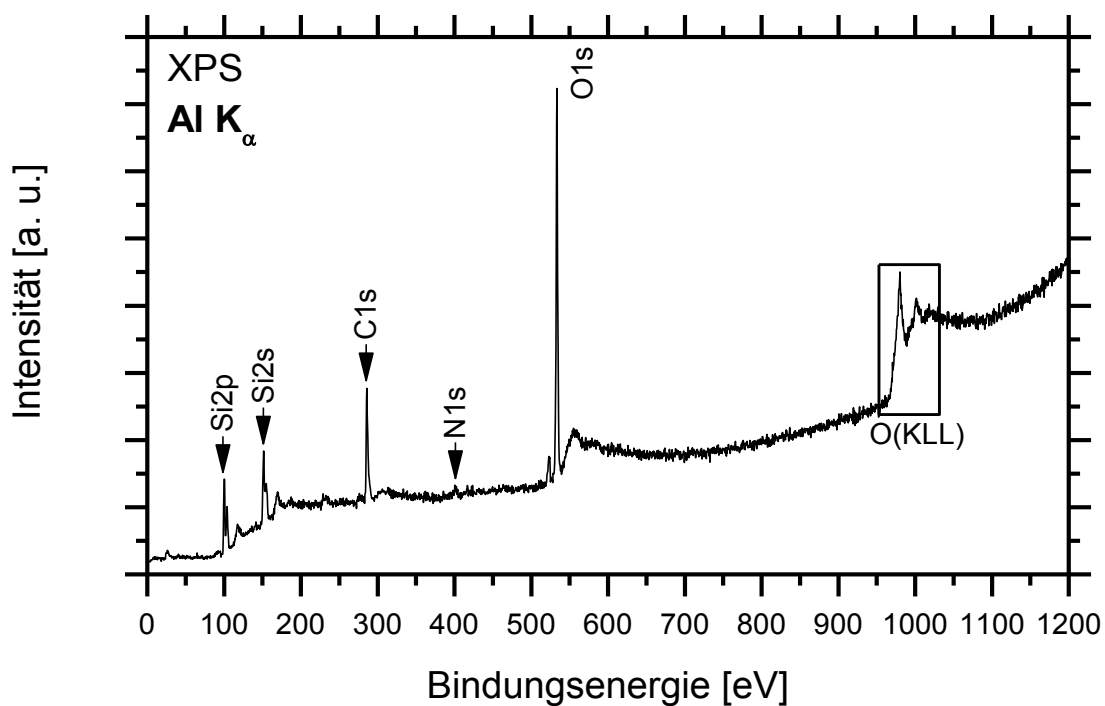


Abbildung 56: XPS-Spektrum von der Oberfläche des Siliciumwafers **169** nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**). Die Anbindung hat bei 65 °C in Toluol stattgefunden.

Die vorliegenden Daten weisen zumindest bei 55 °C auf eine geglückte Anbindung der 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**) an die Oberfläche des Siliciumwafers (Chip SiOH, **3**) hin. Andere Reaktionstemperaturen führten nicht zum gewünschten Ergebnis. Dies kann bei geringeren Temperaturen auf die geringe Anbindungsrate und bei höheren Temperaturen auf eine ungewollte Initiierung zurückgeführt werden.

4.7 Polymerisation auf der Siliciumoberfläche

Die im Kapitel 4.6 hergestellten Siliciumwafer sind in einer Polymerisation weiter modifiziert worden. Auf der Oberfläche der Siliciumwafer sind die Polymerisationen nach den Standardpolymerisationsbedingungen (siehe Kapitel 6.10.1) durchgeführt worden. Die Oberflächenbeschichtung auf dem Siliciumwafer variiert von einer diffusen Schicht bis zu einem schwachen Polymerfilm (Abbildung 57).



Abbildung 57: Kamera-Aufnahme von dem Siliciumwafer **170** mit 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure-Gruppen nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) und 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**).

4.7.1 Polymerisation auf Siliciumwafern mit RAFT-Silan-Gruppen

Nachdem die kontrolliert radikalische Polymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) und 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) im Kapitel 4.3 funktioniert hat, wird diese Reaktion benutzt, um die Polymere an den Siliciumwafer **166** zu binden. Ein RAFT-Reagenz kann in der Z- oder R-Gruppe derart modifiziert werden, dass am Ende das Polymer kovalent an die Siliciumoberfläche angebunden ist. Die dafür benötigten reaktive Silylgruppe (siehe Kapitel 3.6) wurde erfolgreich an die Siliciumoberfläche angebunden (siehe Kapitel 4.6.1).

Diese mit dem RAFT-Silan modifizierten Siliciumwafer **166** sind in einer Polymerisation weiter modifiziert worden. Die kontrolliert radikalische Polymerisation erfolgt bei den typischen Reaktionstemperaturen von AIBN (**157**) und *n*-Butylacrylat (**27**) zwischen 70 und 90 °C. In diesem Temperaturbereich erfolgt aufgrund der Reaktivität des AIBNs und des Butylacrylats eine ausreichende Initiierung, aber noch keine weitreichende Zersetzungsreaktion des RAFT-Reagenzes.

Wie im Kapitel 3.2 aufgeführt, erfolgt im Vor- und Hauptgleichgewicht eine Immobilisierung der wachsenden Polymerketten.

Bei dem Siliciumwafer **166** mit dem angebundenen RAFT-Silan ist Toluol als Lösungsmittel für die Polymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) ausgehend von der Siliciumoberfläche verwendet worden (Schema 96). Ohne Lösungsmittel polymerisiert das Monomer zu einer hochviskosen Lösung. Durch Zugabe von einem RAFT-Reagenz findet auch eine Kontrolle in der Lösung statt. Nur ein geringer Anteil des Polymers ist anschließend an die Oberfläche angebunden. Unterschiede in der Beschichtung zwischen Bulk- und Lösungspolymerisation in Toluol sind nicht zu erkennen.

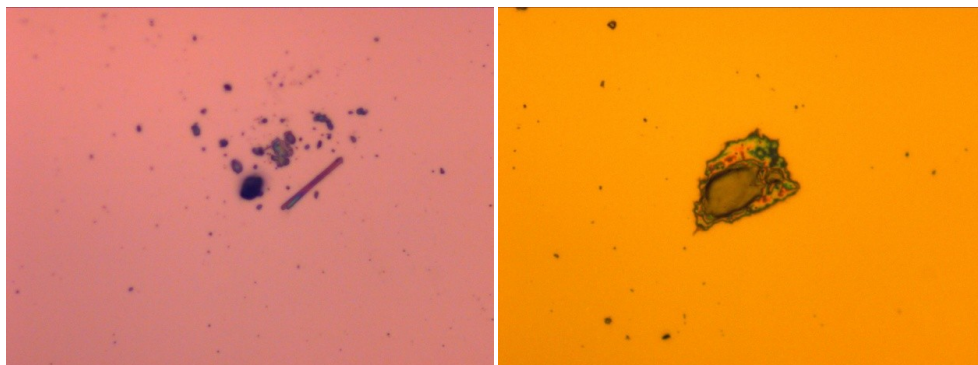


Abbildung 58: Hellfeld Mikroskop-Aufnahme von der Siliciumoberfläche des Siliciumwafers **171** (PBuA) nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**).

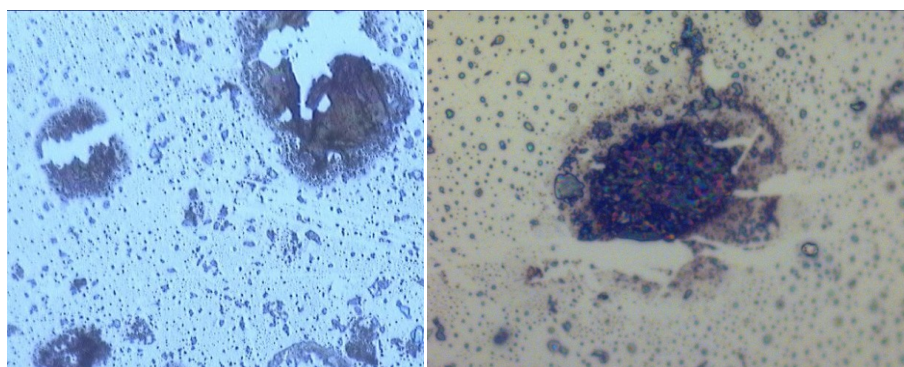


Abbildung 59: Hellfeld Mikroskop-Aufnahme von der Siliciumoberfläche des Siliciumwafers **172** (PBuA+TPP) nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) in Gegenwart von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin.

Die höheren Intensitäten im Raman-Spektrum nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat gegenüber dem Ausgangsspektrum weisen auf eine geglückte Polymerisation hin (Abbildung 60). Die für ein Poly(*n*-butylacrylat) typischen CH-Streckschwingungen bei ca 3000 cm^{-1} und die Carbonyl-Streckschwingung bei ca 1750 cm^{-1} sind vorhanden. Allerdings sind diese bei dem RAFT-Reagenz des Ausgangsspektrums ebenfalls vorhanden.

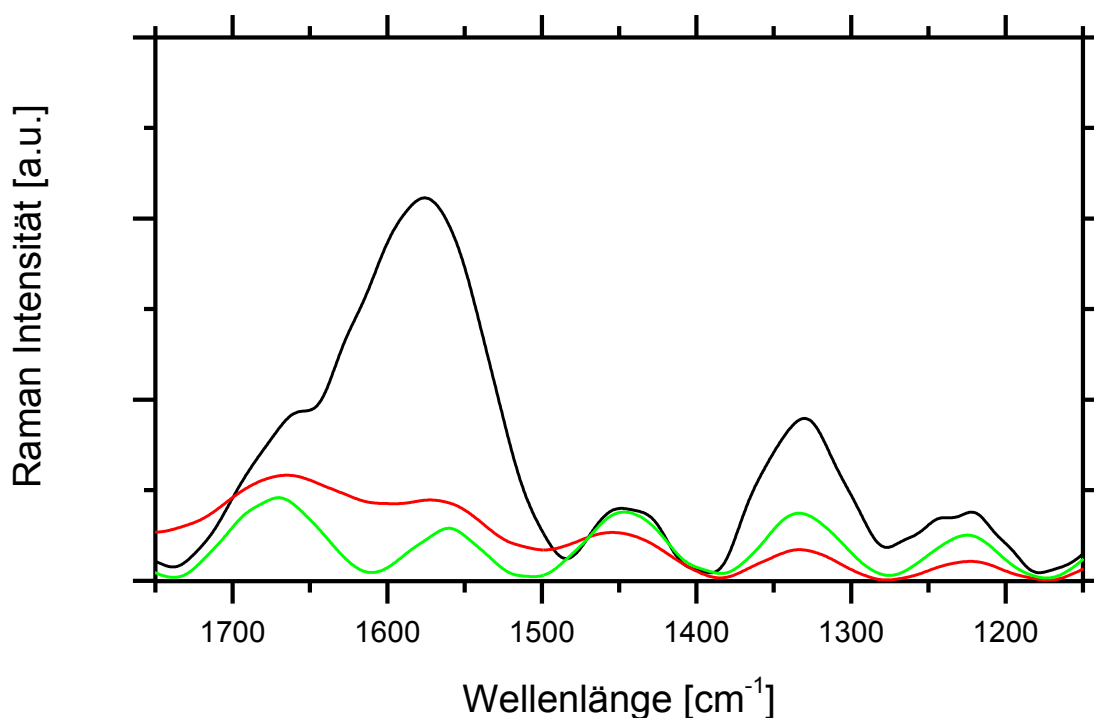


Abbildung 60: Raman-Spektren der Siliciumwafer **166** (grün) vor der Polymerisation, Siliciumwafer **171** (schwarz, PBuA) nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) und Siliciumwafer **172** (rot, PBuA+TPP) nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) in Gegenwart von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**).

Tabelle 8: Elementzusammensetzung aus XPS-Messungen der Siliciumwafer **166**, **171**, **172** vor und nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat und *n*-Butylacrylat in Gegenwart von TPP auf der Oberfläche.

Element	Vor Poly- merisation „RAFT 12h“ (166)	Nach Poly- merisation PBuA (171)	Nach Poly- merisation PBuA+TPP (172)
C	18.3%	50.8%	40.0%
O	39.2%	27.7%	36.3%
N	0%	0%	0%
Si	38.1%	21.5%	20.6%
F	2.2%	0%	0%
Na	2.2%	0%	3.1%

In den XPS-Spektren nimmt der Kohlenstoffanteil wie erwartet zu und der Siliciumanteil ab. Quantitative Aussagen zu der Zunahme der Polymerschicht sind aufgrund der schwierigen Bestimmung der angebundenen RAFT-Silan-Menge nicht möglich.

Die Raman- und XPS-Spektren des Poly(*n*-butylacrylat)s auf der Oberfläche von Siliciumwafer **172**, dessen Polymerisation in Gegenwart von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**) durchgeführt wurde, entsprechen denen des Poly(*n*-butylacrylat)s auf dem Siliciumwafer **171**, weisen aber eine geringere Intensität auf.

Die Ergebnisse deuten, wie schon bei den nicht angebundenen Polymeren, auf eine niedrigere Zunahme am Polymer in Gegenwart von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin hin. Ein direkter Vergleich der einzelnen Siliciumwafer wird durch die nicht bekannte Anzahl an Polymerisationsstellen erschwert.

Von Werne und Patten ^[259] zeigen, dass bei Siliciumpartikeln das Ergebnis auch vom Durchmesser des Partikels abhängt. Bei einem Durchmesser von 75 nm konnte eine kontrolliert radikalische Polymerisation wie erwartet beobachtet werden. Die Polydispersität blieb über die Zeit mit ca. 1.25 gleich. Bei größeren Durchmessern von 300 nm steigt die Polydispersität im Laufe der Polymerisation an. Dies wird auf eine Abnahme der Initiierung der ATRP-Gruppen zurückgeführt. Bei den Siliciumscheiben sollten noch weniger Gruppen initiieren.

Die Ergebnisse der Untersuchung weisen eine erfolgreiche Polymerisation von sowohl *n*-Butylacrylat (**27**) als auch *n*-Butylacrylat in Gegenwart von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin auf der Oberfläche eines Siliciumwafers hin. Dementsprechend kann die gewählte Methode zur Anbindung des Porphyrin-Bausteins an einen Siliciumwafer verwendet werden.

4.7.2 Polymerisation auf Siliciumwafern mit V-AIBN-Gruppen

Bei der radikalischen Polymerisation beginnt die Propagation an einem Initiatorradikal, das während der Initiation gebildet wird. Die verwendete 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure-Initiator-Gruppe ist im Kapitel 4.6.2 auf einen Siliciumwafer angebunden worden. Bei der Polymerisation der Siliciumwafer **169** mit angebundener 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure werden kein Lösungsmittel und die Reaktionsbedingungen wie im Kapitel 4.7.1 verwendet (Schema 97). Als Vergleich werden auch Polymerisationen auf der Oberfläche in Toluol durchgeführt. Die Polymerisation findet hauptsächlich auf der Oberfläche am Initiatormolekül statt.

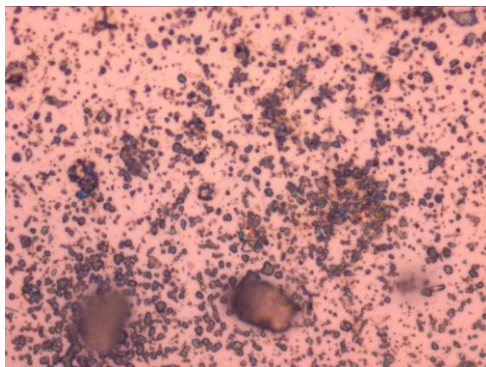


Abbildung 61: Hellfeld Mikroskop-Aufnahme von der Siliciumoberfläche des Siliciumwafers **173** nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) in Gegenwart von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**) und angebundener 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure als Initiator.

Wie bei der Polymerisation mit dem angebundenen RAFT-Reagenz findet eine Polymerisation statt. Die Siliciumwafer sind mit Raman- und IR-Spektroskopie untersucht worden.

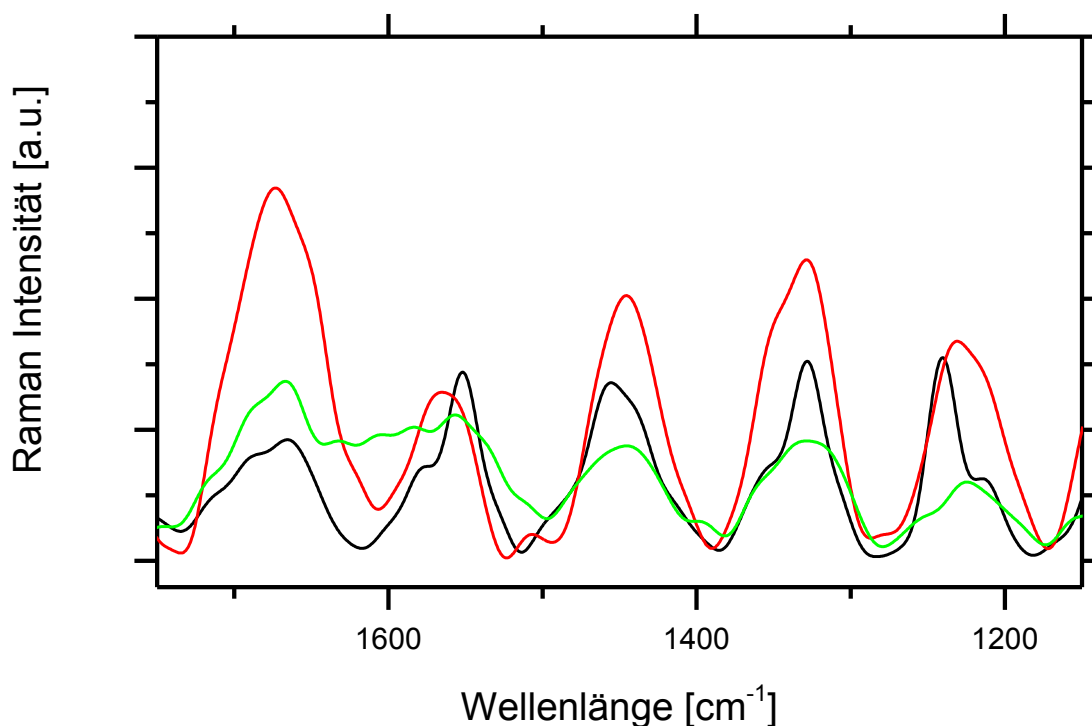


Abbildung 62: Raman-Spektren des Siliciumwafers **174** nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) bei 70 (schwarz) oder 80 °C (rot) sowie des Siliciumwafers **170** nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) und 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) bei 70 °C (grün) an dem angebundenen 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure-Initiator.

Die Signale im Bereich von 550 bis 2000 cm^{-1} und 2800 und 3500 cm^{-1} zeigen eine höhere Intensität. Die Intensität in den Raman-Spektren ist wie erwartet bei der Polymerisation bei 80 °C höher. Die Intensitäten bei 70 °C können aufgrund der unterschiedlichen Herstellung der Siliciumwafer und damit unterschiedlicher Anzahl an funktionsfähigen Initiator-molekülen nicht direkt miteinander verglichen werden. Hinzu kommen noch die unterschiedlich stark ausgeprägten Banden im Bereich zwischen 500 und 2000 cm^{-1} und 2800 und 3500 cm^{-1} bei dem angebundenen Poly(*n*-butylacrylat) (Abbildung 62), dessen Polymerisation in Abwesenheit von Porphyrinen durchgeführt worden ist.

Es sind auch Polymerisationen in Toluol durchgeführt worden (Abbildung 63). Die Intensität der Raman-Banden ist niedriger. Dieses ist für eine Polymerisation im Lösungsmittel gegenüber einer Substanzpolymerisation zu erwarten.

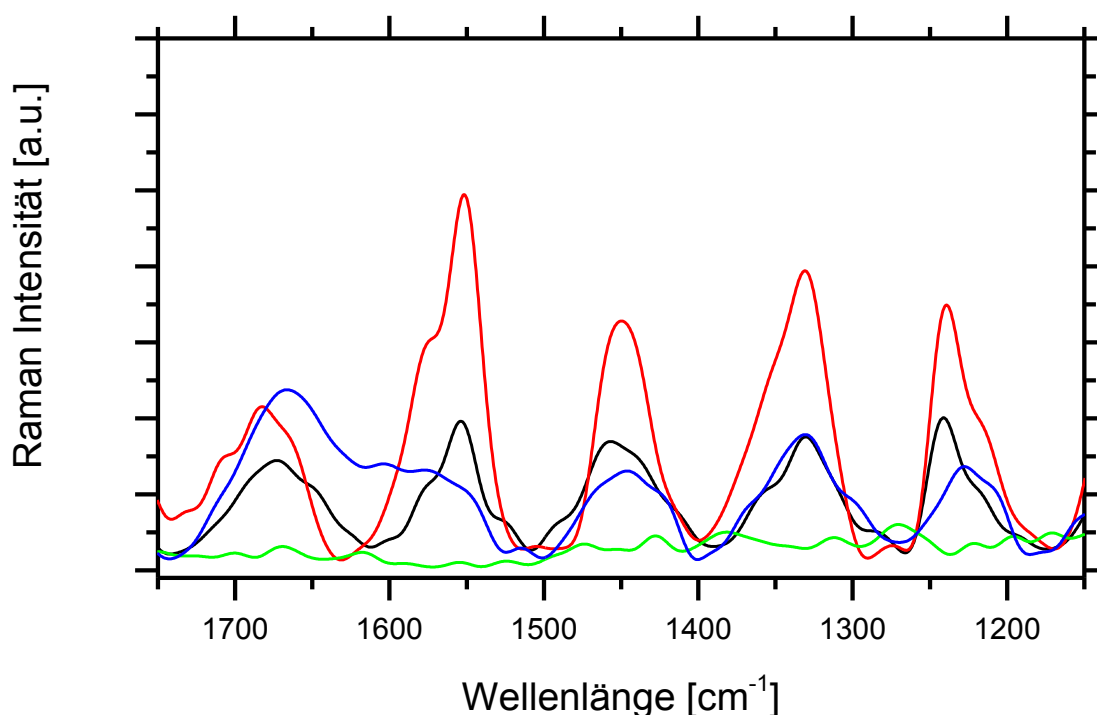


Abbildung 63: Raman-Spektren von den Siliciumwafern **174**, mit einem Poly(*n*-butylacrylat)-Substituenten bei 70 (schwarz), 80 (rot) oder 90 °C (grün), und **173**, mit einer Poly(*n*-butylacrylat)-Gruppe (blau), welcher in Gegenwart von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin hergestellt worden ist, bei 70 °C. Diese sind in Toluol auf der Oberfläche der Siliciumwafer mit der angebundenen 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure hergestellt worden.

Die Höhe der Banden der angebundenen Polymere in den Raman-Spektren sind bis auf die, die bei 90 °C hergestellt worden sind, ähnlich ausgeprägt und entsprechen den Polymeren der Substanzpolymerisation. Die Intensitäten sind bei 90 °C wesentlich schwächer als bei den anderen Polymerisationen. Dies deutet auf eine Spaltung der Bindung zum angebundenen Initiator hin.

Tabelle 9: Elementzusammensetzung aus XPS-Messungen der Siliciumwafer **169**, des Siliciumwafers **173**, nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) in Gegenwart von Tetraphenylporphyrin (**33**), und **170**, nach der Copolymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) und 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) auf der Oberfläche mit der angebundenen 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure.

Element	Nach Anbindung V-AIBN 55 (169)	Nach Polymerisation P(BuA) (173)	Nach Polymerisation P(VinTPP-co- BuA) (170)
C	42.3%	39.1%	27.2%
O	29.2%	30.1%	31.9%
N	4,3%	1.9%	0%
Si	21.6%	28.1%	37.7%
F	0%	0%	3.2%
Na	2.6%	0.8%	0%

In den XPS-Spektren nimmt der Kohlenstoffanteil wie erwartet zu und der Siliciumanteil ab. Der Anteil an noch intakten Initiatorgruppen kann nicht bestimmt werden. Bei der Untersuchung der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) auf der Oberfläche teilt sich das Signal des Stickstoff-2s-Orbitals auf zwei Peaks auf (Abbildung 64). Das Signal bei 401 eV ist schon vor der Polymerisation zu sehen. Zusätzlich tritt ein Signal bei 399 eV nach der Polymerisation auf. In der Literatur besitzt der Stickstoffbindungszustand von Nitrilgruppen einen Wert von ca. 399 eV. Eine Beeinflussung auf Grund von Aufladungserscheinungen ist, wegen der Abwesenheit dieses Effektes bei den Sauerstoff und Kohlenstoff-Signalen, unwahrscheinlich.

Die anderen XPS-Spektren sind auf einer anderen Messapparatur gemessen worden, bei der ein Molybdän-Tragermaterial verwendet wird, welches das Signal des Stickstoff-2s-Orbitals überlagert.

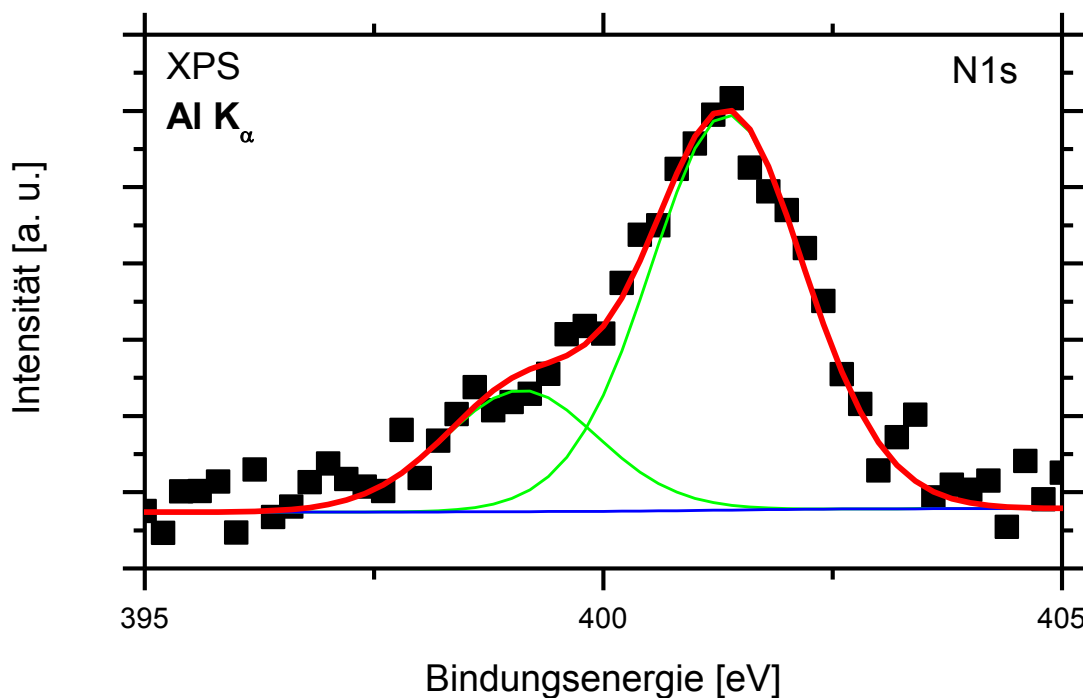


Abbildung 64: XPS-Spektrum des Siliciumwafers **170**, bei dem die Bindungsenergie der Stickstoff-1s-Orbitale (rot) nach der Polymerisation mit *n*-Buylacrylat (**27**) und 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) mit dem angebundenen Initiator 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure auf der Siliciooberfläche aufgetragen ist. Außerdem sind die angenommene Grundlinie (blau) und angenommenen Funktionen (grün) mit abgebildet.

Die vorliegenden Ergebnisse deuten eine Polymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) und 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin (**147**) auf der Oberfläche eines Siliciumwafers mit angebundenen 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure-Gruppen an. Die Zunahme des Kohlenstoffanteils ist bei dem porphyrinlosen Polymer höher. Dieses Ergebnis entspricht den Ergebnissen aus den nicht angebundenen Polymeren, bei denen eine höhere Molmasse gemessen worden ist.

Letztlich weisen die Ergebnisse auf die Polymerisation mit dem angebundenen Initiator wie auch die des angebundenen RAFT-Reagenz zum Ziel dieser Arbeit, dem angebundenen porphyrinhaltigen Polymerbaustein, hin. Die Syntheseroute über den angebundenen Initiator weist gegenüber der anderen Syntheseroute mit dem RAFT-Reagenz einige Vorteile auf. Die 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure muss nicht wie das 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan selbst hergestellt werden. Die Anbindung ist bei milderer Bedingungen möglich und weist einen merklichen Anteil an 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure-Gruppen auf der Oberfläche auf. Das Polymerisationsverfahren ist insgesamt einfacher. Zum einen

müssen der Polymerisationslösung kein zusätzlicher Initiator und RAFT-Reagenz hinzugefügt werden und zum anderen findet die Propagation hauptsächlich an der Oberfläche, aber nur in geringem Umfang in der Lösung statt. Dies ermöglicht eine bessere Zurückgewinnung des selbst synthetisierten 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrins (**147**).

5 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass der selektive molekulare Klettverschluss aus dem Pyridin-Butylacrylat-Baustein Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (**153**) und Porphyrin-Metall-Butylacrylat-Polymer-Baustein Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**) aufgebaut werden kann (Abbildung 65).

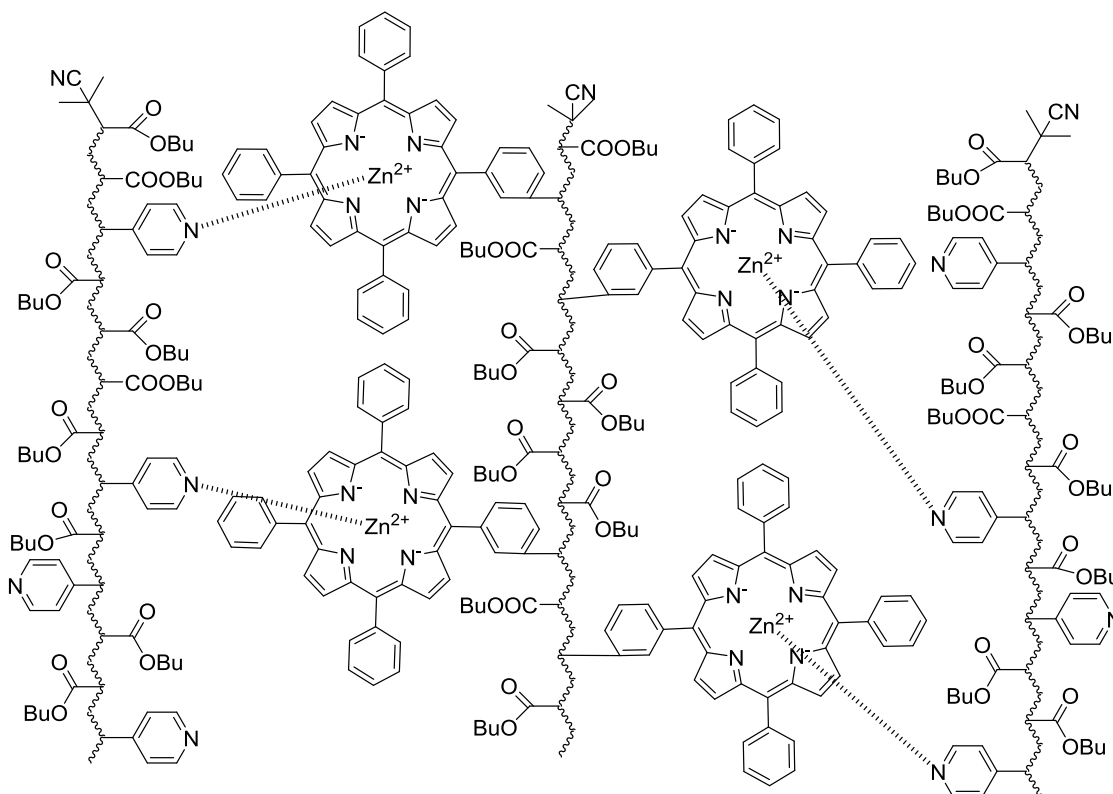
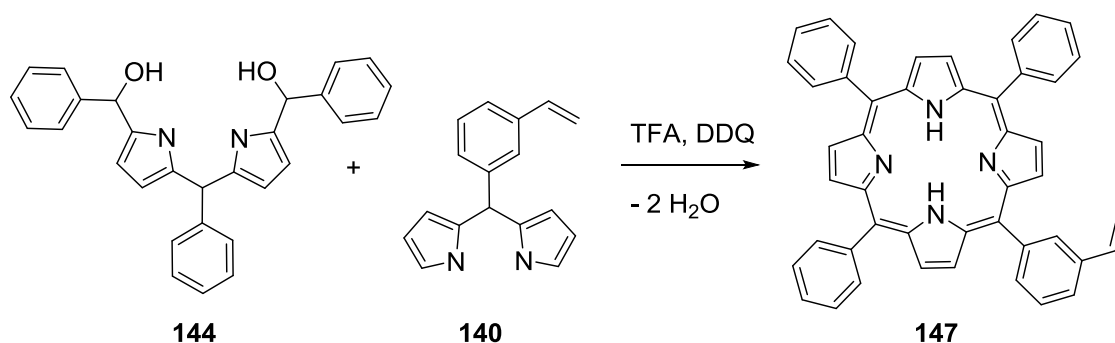


Abbildung 65: Darstellung eines Ausschnittes des molekularen Klettverschlusses zwischen Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (**153**) und Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**).

Zunächst ist für den Porphyrin-Metall-Butylacrylat-Polymer-Baustein eine Synthesestrategie zur Darstellung des notwendigen Porphyrin-Monomers entwickelt worden. Dieses Porphyrin-Monomer soll neben dem Porphyrinring nur eine polymerisationsfähige Vinyl-Gruppe enthalten. Dafür sind verschiedene Synthesewege untersucht worden. Die unterschiedlichen Strategien haben eine schwierige Aufarbeitung der Zwischenprodukte gezeigt. Am besten durchführbar hat sich die Strategie nach Rao et al. ^[232] und Gryko et al. ^[233] erwiesen. In einer fünfstufigen Synthese ist dabei das 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) über die Vorstufen

3-(Bis(1*H*-pyrrol-2-yl)methyl)-styrol (**140**) und 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-(hydroxyphenylmethyl)-1*H*-pyrrol) (**144**) aufgebaut worden (Schema 60).



Schema 60: Darstellung von 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) aus 3-(bis(1*H*-pyrrol-2-yl)methyl)-styrol (**140**) und 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-(hydroxyphenylmethyl)-1*H*-pyrrrol) (**144**).

Die favorisierte Darstellungsmethode weist darüber hinaus einige Vorteile auf. Zum Beispiel weist die Syntheseroute eine Gesamtausbeute von 8% aus. Eine bessere Ausbeute konnte mit keiner anderen Synthesestrategie erreicht werden. Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen eine hohe Reinheit und die Abwesenheit von Porphyrinen mit mehr als einem Vinyl-Substituenten auf. Im Gegensatz zu den anderen Methoden ist die unerwünschte Darstellung von Porphyrinen mit mehr als einen Vinyl-Substituenten als Nebenprodukt ausgeschlossen. Desweiteren bieten die bevorzugte Synthesestrategie eine hohe Variationsmöglichkeit. Es sind anstatt der Vinylgruppe auch Chlor- oder Brom-Substituenten möglich. Die Literatur zeigt darüber hinaus eine größere Anzahl weiterer möglicher Substituenten auf.

Für den Porphyrin-Metall-Butylacrylat-Polymer-Baustein ist das Porphyrin-Monomer **147** zum entsprechenden Porphyrin-Butylacrylat-Polymer umgesetzt worden. Die Umsetzung des 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrins (**147**) ist sowohl in einer klassisch radikalischen als auch in einer kontrolliert radikalischen Polymerisation erfolgt. Bei der radikalischen Polymerisation ist ein Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-co-*n*-butylacrylat) (**150**) mit einer Molmasse von 46 000 g/mol erreicht worden. Die Molmasse ist geringer als die 66 000 g/mol des reinen Poly(*n*-butylacrylat)s (**148**) und die Molmasse von 52 000 g/mol des Poly(*n*-butylacrylat)s (**149**), welches in Gegenwart von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin, unter gleichen Bedingungen, hergestellt wurde. Diese Verringerung der Propagation wird auf Störungen durch das Porphyrin zurückgeführt.

Auch Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (**153**) als Pyridin-Polymer-Baustein konnte erfolgreich synthetisiert werden.

Zur Komplettierung des Porphyrin-Metall-Butylacrylat-Polymer-Bausteins ist in das Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-co-*n*-butylacrylat) (**150**) ein Metallion eingebracht worden. Die Metallinsertion von Zink(II)- und Zinn(II)-Ionen ist an 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin gelungen. Die Veränderung ist mit dem Auge erkennbar. Die Farbe der 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(II)-Lösung (**158**) ändert sich in einen bläulichen Farbton und die der 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Lösung (**96**) in einen anderen Violetton. Die entsprechenden UV/VIS-Spektren zeigen eine Veränderung der Struktur an. Wie von Gouterman ^[73] beschrieben, bewirkt die Veränderung der Symmetrie eine Vereinfachung des Spektrums im Bereich der Q-Bande. Dementsprechend halbiert sich die Anzahl der Übergänge von 4 auf 2. Die erzeugten Komplexe sind ausreichend stabil. Auch bei milden Bedingungen ist die Umsetzung erfolgreich gewesen. Die Insertion von Magnesiumionen hat sich auf Grund drastischer Reaktionsbedingungen und geringer Umsetzung als nicht brauchbar erwiesen.

Die Umsetzung mit Zink(II)-Ionen des Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-co-*n*-butylacrylat) (**150**) zum Poly(5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**) ist entsprechend der Umsetzung am 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin durchgeführt worden. Die Ergebnisse der IR- und UV/VIS-Spektren entsprechen wie schon bei der Insertion zum 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) der Beschreibung nach dem Gouterman-Modell.

Im letzten Schritt zum molekularen Klettverschluss ist der Pyridin-Butylacrylat-Baustein und der Porphyrin-Metall-Butylacrylat-Polymer-Baustein zusammengebracht worden. Zunächst sind die Reaktionsbedingungen für die Komplexierung anhand des Porphyrin-Metallion-Komplexes und Pyridin (**22**) als Muster des Klettverschlusses bestimmt worden. Die Komplexierung hat nur am 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (**96**), jedoch nicht am 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(II) (**158**) stattgefunden. Eine Erklärung für die ausbleibende Komplexierung des Pyridins zum 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(II)-Pyridin-Komplex liegt in dem zusätzlichen freien Elektronenpaar des Zinn(II)-Ions. Dieses schirmt im Gegensatz zum Zink(II)-Ion das Kation gegen das Pyridin ab. Die eigentliche Komplexierung findet schon bei milden Bedingungen statt und das ¹H-NMR-Spektrum gibt selbst bei

Überschuss von Pyridin (**22**) immer ein äquivalentes Pyridin zu 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Verhältnis wieder.

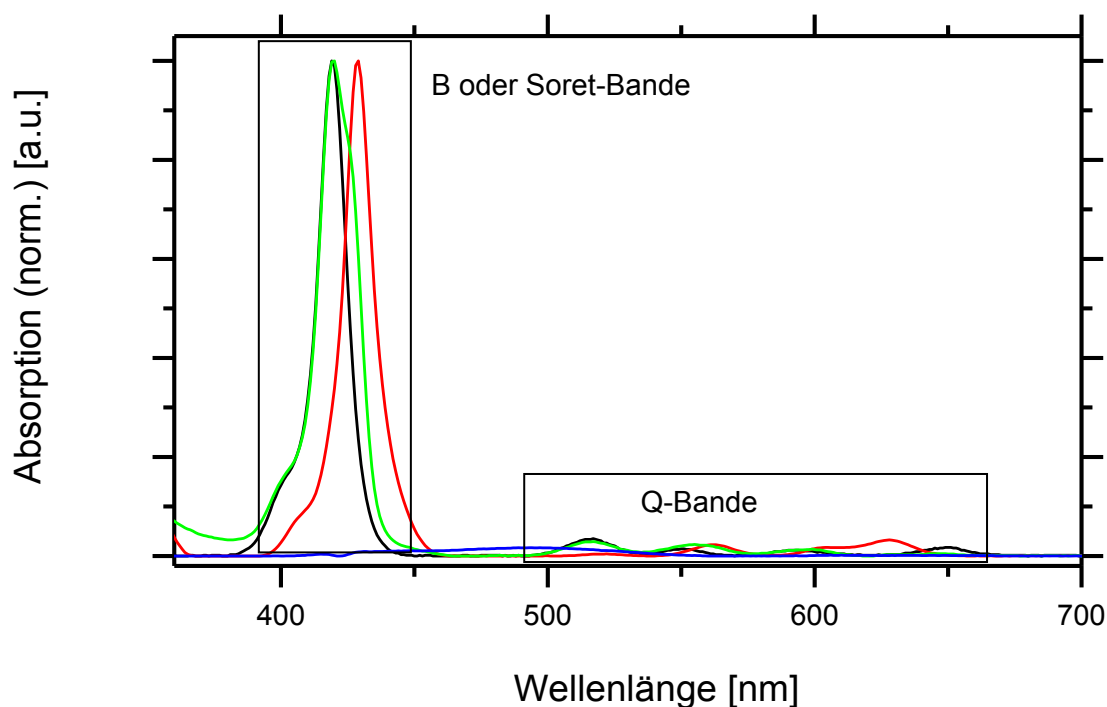


Abbildung 66: Absorption im UV/VIS-Bereich von Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)-Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)-Komplex (grün, **165**), Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (schwarz, **150**), Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (rot, **162**) zu Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (blau, **153**).

Das gewünschte Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**) konnte mit einem Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (**153**) komplexiert werden. Die GPC-Untersuchung zeigt ein weitestgehendes Verschwinden des Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)s (**162**). Dies kann nur bei Bildung eines ausgedehnten Netzwerkes ausgehend vom Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)-Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)-Komplexes (**165**), beim dem die Verbrückung über den gewünschten Klettverschluss erfolgt, mit einer sehr hohen Molmasse geschehen. Das entstandene Netzwerk hat allerdings infolge der hohen Molmasse für weitere Untersuchungen eine zu geringe Löslichkeit. Die Bildung des Klettverschlusses kann nur indirekt über das Verschwinden des höhermolekularen Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)s (**162**) ermittelt werden.

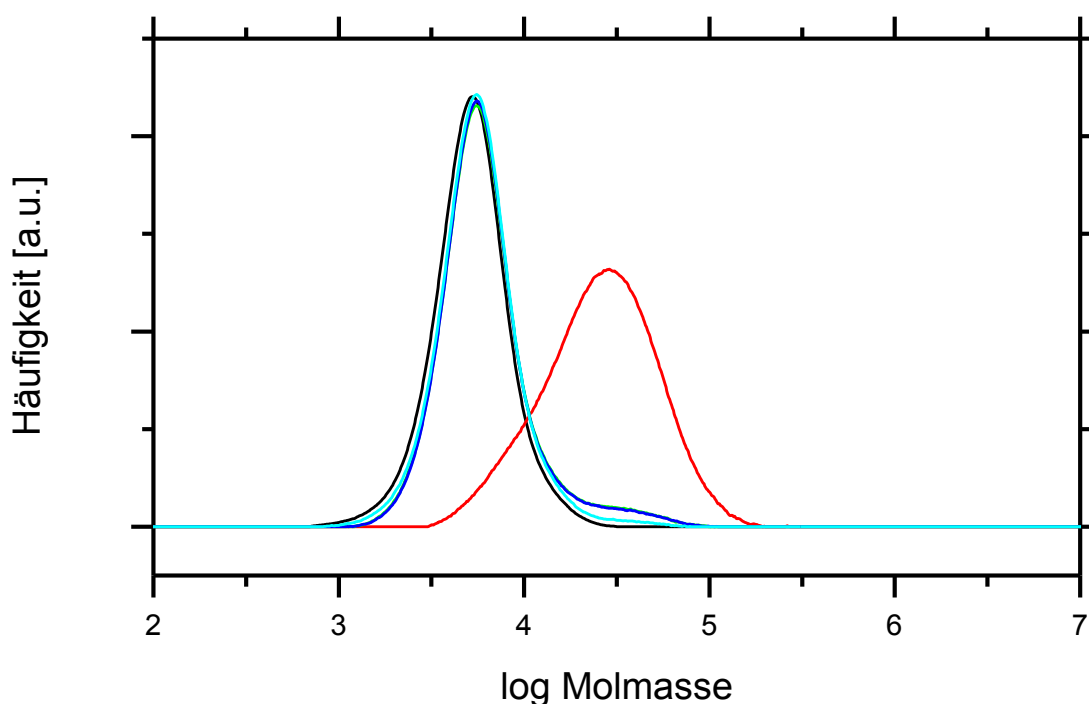


Abbildung 67: Molmassenverteilung des Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)-Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)-Komplexes **165** in den Verhältnissen von 1:1 (grün), 1:5 (blau) und 1:10 (hellblau) Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (rot, **162**) zu Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (schwarz, **153**).

Zum vollständigen Beschreiben des Klettverschlusses fehlt noch die Untersuchung der Reversibilität der Komplexbildung. In Kapitel 6.5 wird die Demetallierung von Zink-Porphyrin-Komplexen beschrieben. Es sind weitere Untersuchungen zur Übertragung der Reaktion auf die angebundenen Komplexe notwendig.

Desweiteren sollte das Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-co-*n*-butylacrylat) (**150**) auf eine Siliciooberfläche angebunden werden. Dies konnte sowohl über einen angebundenen Initiator wie die 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure als auch über ein angebundenes RAFT-Reagenz wie 2-(Phenylthiocarbonylthio)propionsäure-3-(dimethylmethoxysilyl)propylester (Abbildung 68) erfolgen.

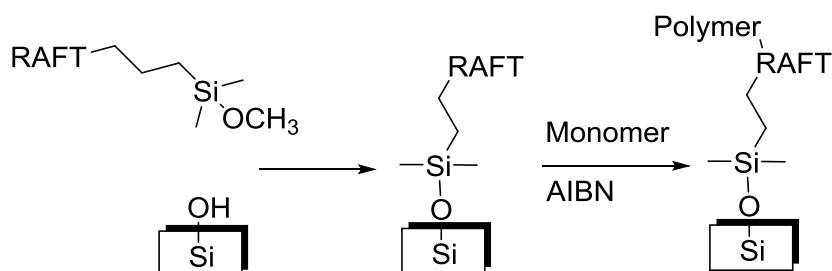


Abbildung 68: Schematische Darstellung der Anbindung des RAFT-Reagenzes und anschließender Polymerisation.

Im Gegensatz zur kommerziell erhältlichen 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**) musste das RAFT-Reagenz 2-(Phenylthiocarbonylthio)propionsäure-3-(dimethylmethoxysilyl)propylester (**25**) selbst synthetisiert werden.

Die Darstellung erfolgt in einer dreistufigen Synthese. Allerdings ist der 2-Brompropionsäure-3-(dimethylmethoxysilyl)propylester (**116**) bei der Aufarbeitung zum 1,3-Bis(3-(1-bromomethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan dimerisiert. Dementsprechend ist das Dimer des RAFT-Reagenzes **25** das 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (**122**) hergestellt worden. Die Umsetzung 1,3-Bis(3-(1-Bromomethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (**117**) zum 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (**122**) ist nach Literaturvorschrift ^[67] selbst nach sechs Stunden bei Raumtemperatur nicht erfolgt. Diese Substitutionsreaktion ist anhand der Umsetzung von Ethyl-2-bromacetat (**175**) oder Ethyl-2-brompropionat (**176**) mit dem Dithiobenzoessäuremagnesiumchloridsalz (**114**) beziehungsweise Dithiobenzoessäurekaliumsalz (**115**) zu S-(Thiobenzoyl)thioglycolsäureethylester (**118**) oder zu 2-(Thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester optimiert worden. Durch Änderungen des Lösungsmittels und der Reaktionstemperatur konnte eine nahezu quantitative Umsetzung erreicht werden.

In der kontrolliert radikalischen Polymerisation ist Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co-*n*-butylacrylat) mit einer Molmasse von 18 500 g/mol hergestellt worden. Erwartungsgemäß liegt die Molmasse unterhalb derjenigen, die mit klassisch radikalischen Polymerisation erreicht wird. Die Polydispersität von 1.5 zeigt eine Beeinflussung der Polymerisation an. Diese Beeinflussung ist in abgeschwächter Form auch bei den Polymerisationen von *n*-Butylacrylat, welche in Gegenwart von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin durchgeführt worden sind, zu beobachten. Bei der Polymerisation von RAFT-Reagenz **119**, 4-Vinylpyridin (**29**) und *n*-Butylacrylat (**27**) be-

trägt die Molmasse bei gleichen Reaktionsbedingungen nur 4 600 g/mol. Allerdings liegt die Polydispersität im typischen Bereich für eine kontrolliert radikalische Polymerisation, welche durch die Erniedrigung der Konzentration an aktiven Polymerketten einen geringeren Umsatz als die klassisch radikalische Polymerisation aufweist. Darüberhinaus sind Inhibierungen bei aminhaltigen Monomeren bei radikalischen Polymerisationen literaturbekannt.

Die Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**) konnte unter milden Bedingungen durchgeführt werden. Allerdings deuten die Ergebnisse ein Spannungsfeld zwischen Anbindung und Abreagieren bei höheren Temperaturen an. Bei 65 °C ist sowohl in Tetrahydrofuran als auch in Toluol der Anteil an intakten Initiatorgruppen geringer als bei 55 °C. Allerdings ist die Intensität der Banden im Raman-Spektrum bei der Anbindung in Toluol bei 55 °C geringer als die bei 65 °C. Das RAFT-Silan **122** musste auf Grund der weniger reaktiven Disiloxan-Gruppe unter schärferen Bedingungen aufgebracht werden. Eine Überführung in reaktivere Chlor- **168** oder Methoxysilane **25** ohne Spaltung einer Ester-Gruppe ist noch nicht erfolgreich gewesen. Mildere Reaktionsbedingungen sollten auch bei reaktiveren Chlorsilan-Gruppen auf dem Siliciumwafer **99** möglich sein.

Aus diesen mit RAFT-Silan oder 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure modifizierten Siliciumwafern gehen durch Polymerisation die angebundene Porphyrin-Butylacrylat-Bausteine hervor. Die Reaktionsbedingungen für die Polymerisation auf der Oberfläche des Siliciumwafers entsprechen den Reaktionsbedingungen, die schon bei den bisher vorgestellten freien Polymeren angewendet worden sind. Es sind Polymerisationen von *n*-Butylacrylat (**27**), *n*-Butylacrylat (**27**) in Gegenwart von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**) und Copolymerisation von 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) und *n*-Butylacrylat (**27**) durchgeführt worden. Sowohl bei der kontrolliert radikalischen Polymerisation auf dem Siliciumwafer mit dem angebundenen RAFT-Silan als auch bei der klassisch radikalischen Polymerisation auf der Oberfläche des Siliciumwafers mit der angebundenen 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure sind Veränderungen der Siliciumwafer erkennbar. Diese Veränderungen deuten auf eine erfolgreiche Polymerisation hin. Die Raman-Spektren weisen die typischen Banden eines Poly(*n*-butylacrylat)s auf (Abbildung 69) und bei den XPS Spektren nimmt der Kohlenstoffanteil bei Abnahme des Siliciumanteils zu.

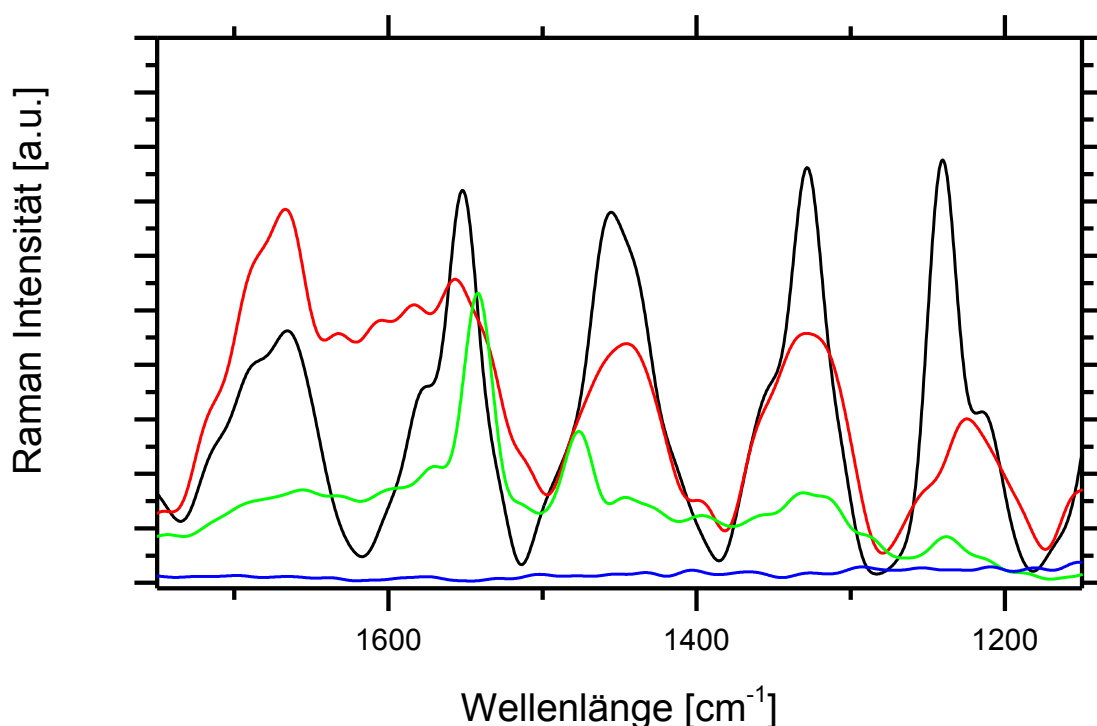


Abbildung 69: Raman-Spektren des Siliciumwafers **3** (blau) mit Silanol-Gruppen auf der Oberfläche, des Siliciumwafers **169** (grün) nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**), des Siliciumwafers **174** nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) bei 70 °C (schwarz) sowie des Siliciumwafers **170** nach der Copolymerisation von *n*-Butylacrylat (**27**) und 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) bei 70 °C (rot) an dem angebundenen 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure-Initiator.

Eine genauere Untersuchung der angebundenen Polymere ist allerdings ohne Zerstörung des Siliciums weder bei den angewendeten noch bei den sonstigen typischen Untersuchungsmethoden für modifizierte Oberflächen wie Rastertunnelmikroskopie, Cyclovoltammetrie, Rasterkraftmikroskopie oder Augerelektronenspektroskopie ^[260] möglich.

Die Komplexierung des angebundenen Porphyrin-Butylacrylat-Bausteins mit Zink(II)-Ionen zum angebundenen Porphyrin-Zink(II)-Butylacrylat-Baustein, die Polymerisation von 4-Vinylpyridin (**29**) und *n*-Butylacrylat (**27**) zum angebundenen Pyridin-Butylacrylat-Baustein sowie die Bildung der Komplexe dieser beiden Bausteine würden den an Silicium angebundenen molekularen Klettverschluss komplettieren.

6 Experimenteller Teil

6.1 Verwendete Chemikalien und Geräte

Die Chemikalien 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure) (**28**), Chloroform, Cyclohexan, Dichlormethan, 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (**146**), Ethanol, Ethylacetat, Hexan, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrid, Methylmagnesiumchlorid (**177**) in Tetrahydrofuranlösung, 2-Methyl-2-(thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester (**151**), Methyltriphenylphosphoniumbromid (**178**), Natriumborhydrid (**143**), Natriumchlorid, Natriumhydrogencarbonat in Paraffinöl (**179**), Natriumsulfat, Tetrahydrofuran, Toluol, Terephthaldialdehyd (**132**) und 3-Vinylbenzaldehyd (**139**) sind von ABCR, Acros Organics, Alfa Aesar, Fluka, Merck oder Sigma Aldrich in verschiedenen Qualitätseinstufungen bezogen und ohne weitere Reinigung eingesetzt worden. Benzaldehyd (**126**), *n*-Butylacrylat (**27**), Pyridin (**22**) und Pyrrol (**109**) sind vor der Benutzung destilliert und AIBN (**157**) aus Ethanol umkristallisiert worden.

Dichlormethan, Toluol, Tetrahydrofuran und Diethylether sind über ein „PureSolv MD 5“ von INERT TECHNOLOGY und Hexan, Methanol, Pyridin (**22**) nach den üblichen Labormethoden getrocknet worden ^[261]. Der 4-Brombenzaldehyd (**129**) ist vor Verwendung umkristallisiert worden.

Für die Polymerisation ist ein HEIDOLPH „Synthesis I“ zur Durchmischung und Temperierung verwendet worden.

6.2 Analysenmethoden

6.2.1 Gel-Permeations-Chromatographie

Die Gel-Permeations-Chromatographie (GPC) ist eine Art der Flüssigchromatographie. Die Polymere werden in einer Säule nach ihrem hydrodynamischen Volumen getrennt. Als Eluent können Lösungsmittel wie Tetrahydrofuran, Wasser oder DMF verwendet werden. Als stationäre Phase in der Säule wird ein heteroporöses gequollenes Netzwerk verwendet, dessen Porengrößenverteilung über mehrere Größenordnungen variiert. Diese Porengrößenverteilung wirkt wie ein Molekularsieb und lässt Polymere, die kleiner als die Porengröße sind, sich in der Säule weiter verteilen als die größeren Polymere. Dadurch verlangsamt sich der Durchfluss der kleineren Polymere durch die Säule im Gegensatz zu den Größeren. In der Elutionskurve werden die größeren Molmassen zuerst detektiert.

Für kleine Molmassen ist das Gerät „Waters 3“, bestehend aus einer WATERS 515 HPLC Pumpe, einem WATERS 996 Photodiode Array Detector, einem KNAUER Smartline RI Detector 2300 und einem WATERS 715 WISP Autosampler, verwendet worden. Es ist bei einem Fluss von 1 mL/min gemessen worden. Als Säulen sind eine Ultrastyrigel 100 A von WATERS, zwei Ultrastyrigel 200 A von WATERS und eine Oligo Pore von PL verwendet worden.

Für große Molmassen ist das Gerät „Waters 4“, bestehend aus einer WATERS 515 HPLC Pumpe, einem WATERS 996 Photodiode Array Detector, einem KNAUER Smartline RI Detector 2300 und einem WATERS 715 WISP Autosampler, verwendet worden. Es wird bei einem Fluss von 1 mL/min gemessen. Als Säulen werden zwei Mixed C von PL und eine PLgel 100 A (5 μ Material) verwendet. Die Messungen der GPC sind von M. Heinz aus dem Institut für Technische Chemie der TU Clausthal durchgeführt worden.

Bei den ermittelten GPC-Kurven werden die Molmassen logarithmiert gegen die Häufigkeit aufgetragen. Aus dieser Verteilung konnten die zahlenmittlere Molmasse (M_n) und die gewichtsmittlere Molmasse (M_w) bestimmt werden. Die Polydispersität bezeichnet den Quotienten aus der M_w und der M_n .

6.2.2 NMR-Spektroskopie

Die Kernspinresonanz (NMR)-Spektren werden mit einem BRUKER „Avance III“ und einem BRUKER „Avance“ aufgenommen. Die verwendeten Frequenzen sind bei den experimentellen Daten mit angegeben. Als Lösungsmittel wird Deuteriochloroform ver-

wendet. Die Messung erfolgen unter Standardbedingungen. In den NMR-Spektren ist die chemische Verschiebung δ angegeben.

Bei den ^1H -NMR-Spektren wird eine Senderfrequenzleistung von 400 bzw. 600 MHz verwendet. Das Lösungsmittelsignal für Chloroform bei $\delta = 7.26$ ppm oder Tetramethylsilan bei $\delta = 0.00$ ppm wird, sofern nicht Substanzen mit Silylgruppen vermessen werden, als interner Standard genutzt. Bei den Spektren wird eine Kernaufspaltung erster Ordnung angenommen. Die Multiplizitäten der Signale werden mit s = Singulett, bs = breites Singulett, d = Dublett, dd = doppeltes Dublett, ddd = doppeltes Dublett von Dubletts, t = Triplett, q = Quartett, m = Multiplett abgekürzt. Bei den Multipletts wird der Signalbereich sonst der Signalschwerpunkt als Wert der chemischen Verschiebung angegeben.

Die ^{13}C -NMR-Spektren werden protonenbreitbandentkoppelt mit einem Viertel der Senderfrequenzleistung für Protonenresonanz (100 bzw. 150 Mhz) aufgenommen. Zur Referenzierung wird das Lösungsmittelsignal von Deuteriochloroform bei $\delta = 77.0$ ppm und Tetramethylsilan bei $\delta = 0.00$ ppm genutzt. Bei Substanzen mit Silylgruppen wird deuteriertes Chloroform ohne Tetramethylsilan verwendet.

Zusätzlich zu den protonenbreitbandentkoppelten Kohlenstoffspektren werden teilweise DEPT135-Spektren aufgenommen. Die Signale primärer und tertiärer Kohlenstoffatome sind mit einem +, die sekundärer mit einem - und die quartärer Kohlenstoffatome mit C_{quart} gekennzeichnet.

^{15}N -NMR-Spektren werden bei einer Senderfrequenz von 61 MHz aufgenommen. Als Standard wird Nitromethan genutzt.

Für die DOSY-Messungen werden die Proben auf 25 °C temperiert. Die Stärke des Gradienten wird gegenüber der Diffusionsgeschwindigkeit von HOD in D_2O bestimmt. Dieser beträgt 5.37 G/mm bei der verwendeten BBO-Sonde und 5.38 G/mm bei der TXO-Sonde. Für die Auswertung der DOSY-Spektren wird die DOSY Toolbox von M. Nilsson verwendet. Die Nummerierungen der Strukturen erfolgen nicht nach der IUPAC-Regelung.

6.2.3 ATR-IR-Spektroskopie

Die Infrarotspektren werden an einem BRUKER „Alpha T“ durch die Summierung von 16 Interferogrammen gebildet. Es wird die Transmission in Wellenlänge aufgezeichnet. Die Siliciumwafer werden an einem „VERTEX 70V“-System von BRUKER untersucht. Das System umfasst eine „Platinum ATR Diamond“ Einheit mit einer „A513 QA“ Reflektionseinheit, eine Global-Quelle und einen DLaTGS-Detektor. Es wird im Winkel

von 45° mit und ohne Vakuum gemessen. Als Vergleichsquelle wird ein unbehandelter Siliciumwafer verwendet. Die erhaltenen Messdaten sind mittels ACD/Spectrus Processor 2015 von ACDLabs einer Grundlinienkorrektur unterzogen worden.

6.2.4 IR-Raman-Spektroskopie

Die Raman-Spektren werden ebenfalls am „VERTEX 70V“-System von BRUKER mit einem stickstoffgekühlten Nd:YAG-Laser und einem Germanium-Halbleiterdetektor aufgenommen. Zusätzlich wird ein Senterra-Mikroskop mit 20 mW Leistung, 20x/50x Hellfeld Objektiv und 1024x256 Pixel-CCD-Detektor verwendet. Die IR- und Raman-Spektren-Messungen der Siliciumwafer werden von K. Bode am Institut für Analytische und Anorganische Chemie der TU Clausthal durchgeführt. Die erhaltene Messdaten sind mittels ACD/Spectrus Processor 2015 von ACDLabs einer Grundlinienkorrektur und mittels Origin 9.0 von OriginLab einer Normierung und Glättung über die FFT-Filter-Methode mit 20 Datenpunkten unterzogen worden.

6.2.5 Massenspektrometrie

Die Massenspektren werden mit einem VARIAN „320-MS TQ“ Massenspektrometer in Kombination mit einem VARIAN „450 GC“ Gaschromatographen gemessen. Die Probe wird mittels Split/Splitless-Injektion am GC oder über den Direkteinlass dem Massenspektrometer zugeführt. Die Ionisierung erfolgt durch Elektronenstoß mit 20 bzw. 70 eV oder chemisch mit Methan. In den Spektren sind die relativen Massen pro Ladung mit den jeweiligen Intensitäten in Prozent angegeben.

Die ESI-Massenspektren werden auf einem HEWLETT PACKARD/AGILENT „HP1100“-System gemessen. Die Proben werden als Methanol-Lösungen direkt eingesprüht. Es werden eine Trockengastemperatur von 300 °C, Kapillarspannung von 3000 V und eine Fragmentorspannung von 0 V eingestellt.

Die hochaufgelösten Massenspektren werden an einem „VG Autospec“ mit einer Ionisierungsenergie von 70 eV von Dr. G. Dräger am Institut für Organische Chemie der Leibniz Universität Hannover aufgenommen.

6.2.6 UV/VIS-Spektroskopie

Die Ultraviolett (UV/VIS)-Spektren werden auf dem UV-Spektrometer JASCO „V-650“ mit thermostatischer Küvettenhalterung aufgenommen.

Mit Ausnahme der Porphyrine wird stets eine Konzentration von 0.1 mg/mL verwendet. Aufgrund der hohen Absorption der Porphyrine musste bei diesen eine wesentlich geringere Konzentration von einem kleinen Tropfen einer 0,1 mg/mL-Lösung in 2 mL Lösungsmittel verwendet werden.

Bei den ermittelten UV-Spektren wird die Absorption gegen die Wellenlänge aufgetragen. Die erhaltenen Messdaten sind mittels ACD/Spectrus Processor 2015 von ACDLabs einer Grundlinienkorrektur und mittels Origin 9.0 von OriginLab einer Normierung unterzogen worden.

6.2.7 XPS-Spektroskopie

Die XPS-Spektren werden mit einer FISON „XR3E2-32“ Röntgenquelle von Dr. S. Dahle am Institut für Energieforschung und Physikalische Technologien und mit einer OMICRON "DAR 400" Röntgenquelle von Dr. R. Gustus vom Clausthaler Zentrum für Materialtechnik gemessen. Die Spektren werden bei einem Einstrahlwinkel von 80° bei 80 eV aufgenommen. In den Spektren sind die Bindungsenergien in eV angegeben. Die Darstellung der Messdaten erfolgt mittels Origin 9.0 von OriginLab.

6.2.8 Dünnschichtchromatographie

Die Dünnschichtchromatographie wird zur Reaktionskontrolle, Laufmittelbestimmung und Detektion der einzelnen Fraktionen bei der Säulenchromatographie verwendet. Verwendet werden MERCK „Kieselgel 60 F254“ kieselgelbeschichtete Aluminiumplatten. Zur Detektion wird entweder die Farbe der Produkte oder die Fluoreszenzauslöschung im UV-Licht einer HEROLAB „UV-6 SL“ UV-Lampe bei einer Wellenlänge von 254 nm herangezogen.

6.2.9 Säulenchromatographie

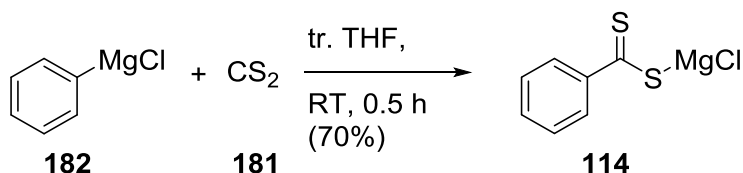
Einige Produktgemische werden mittels Säulenchromatographie getrennt. Verwendet wird in der Regel eine 200 g Säule, die mit ca. 140 g MACHERY-NAGEL Flash-Kieselgel „60 M (0.040 - 0.063 mm)“ beladen wird. Als Laufmittel werden Mischungen aus Dichlormethan, Diethylether, Ethylacetat, Chloroform und Hexan, welche vor der

Benutzung destilliert werden, verwendet. Die speziellen Lösungsmittelgemische werden bei den Reaktionsvorschriften angegeben. Die Trennung wird bei einem Druck von bis zu 1 bar durchgeführt. Mit den Gemischen wird ein R_f -Wert zwischen 0.4 und 0.45 eingestellt.

6.3 Synthese des RAFT-Reagenzes

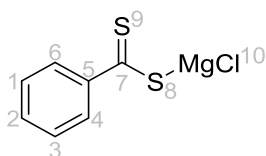
6.3.1 Herstellung des Dithiobenzoessäuremagnesiumchloridsalzes (**114**)

Die Grignard-Reaktion zum Dithiobenzoessäuremagnesiumchloridsalz (**114**) erfolgt in Anlehnung an Liu et al. ^[262] (Schema 61).



Schema 61: Darstellung des Magnesiumchloridsalzes **114** der Dithiobenzoessäure (**180**) durch Addition von Schwefelkohlenstoff (**181**) an Phenylmagnesiumchlorid (**182**).

In einem evakuierten und mit Stickstoff gespülten Kolben werden 1.00 g (7.3 mmol) Phenylmagnesiumchlorid (**182**) in 10 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst und zu 0.56 g (7.3 mmol) einer Lösung von Schwefelkohlenstoff (**181**) in 10 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur zugetropft und über 30 Minuten gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es bleibt ein dunkelrotes zähflüssiges Produkt zurück. Die Ausbeute beträgt 1.24 g (80%).

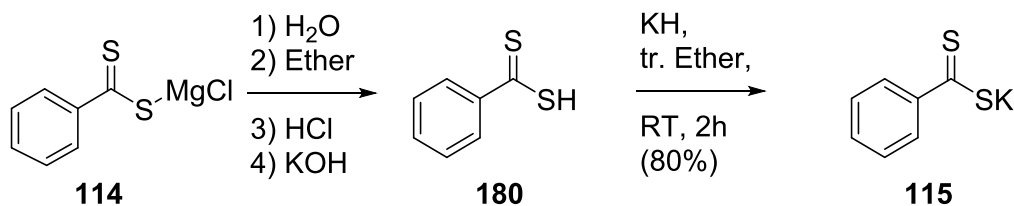


¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d): δ = 7.36 - 7.49 (m, 2 H, C1-H, C3-H), 7.58 - 7.59 (m, 1 H, C2-H), 8.03 - 8.07 (m, 2 H, C4-H, C6-H) ppm.

Das ¹H-NMR Spektrum entspricht der Literatur ^[263].

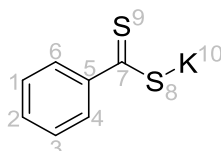
6.3.2 Herstellung des Dithiobenzoessäurekaliumsalzes (**115**)

Die Umsetzung ausgehend vom Dithiobenzoessäuremagnesiumchloridsalz (**114**) erfolgt nach der Vorschrift von Becke et al. ^[264,265] (Schema 62).



Schema 62: Austausch des Magnesiumchlorid- gegen Kalium-Kations über die Dithiobenzoessäure (**180**).

1.00 g (4.7 mmol) des Dithiobenzoessäuremagnesiumchloridsalzes (**114**) werden in einem Kolben abgewogen, in 50 mL Diethylether gelöst und mit 50 mL verdünnter Salzsäure-Lösung (10%) angesäuert. Die wässrige Phase wird abgetrennt und die entstandene Dithiobenzoessäure (**180**) in Diethylether dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Anschließend wird die Dithiobenzoessäure (**180**) mit 50 mL einer wässrigen Kaliumhydroxid-Lösung im Überschuss zu Kaliumdithiobenzoat (**115**) umgesetzt. Nach Abtrennen der organischen Phase, wird die wässrige Phase dreimal mit jeweils 50 mL Diethylether gewaschen. Dieser Vorgang wird noch einmal wiederholt. Die gereinigte Dithiobenzoessäure (**180**) in Diethylether wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Die Dithiobenzoessäure (**180**) wird in einem evakuierten und mit Stickstoff gespülten Kolben mit 0.22 g (5.4 mmol) Kaliumhydrid (**179**) in 30 mL trockenem Diethylether vermischt und bei Raumtemperatur zwei Stunden gerührt. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Die Ausbeute beträgt 0.63 g (70%) eines roten Feststoffes.



¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d): δ = 7.36 - 7.49 (m, 2 H, C1-H, C3-H), 7.58 - 7.59 (m, 1 H, C2-H), 8.03 - 8.07 (m, 2 H, C4-H, C6-H) ppm.

Das ¹H-NMR Spektrum entspricht der Literatur ^[264].

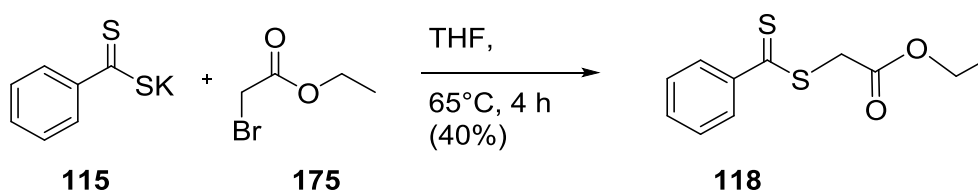
6.3.3 Allgemeine Vorschrift der Addition von Dithiobenzoäuresalz

Die nucleophile Substitution vom Dithiobenzoat zum entsprechenden RAFT-Reagenz erfolgt in Anlehnung an Zamfir et al. ^[266] (Schema 63).

Unter Schutzgasatmosphäre werden 1.6 Äquiv. Dithiobenzoesäurekalium- (**115**) oder Dithiobenzoesäuremagnesiumchloridsalz (**114**) in 12.5 mL trockenem Tetrahydrofuran zu einem 2-Bromacetatderivat in trockenem Tetrahydrofuran zugetropft und zwei bis sechs Stunden bei einer Temperatur zwischen 24 °C bis Rückflusstemperatur gerührt. Nach der Reaktion wird der Niederschlag abfiltriert, die Reaktionslösung mit 50 mL Diethylether versetzt, dreimal mit 50 mL destilliertem Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt.

6.3.4 Herstellung des S-(Thiobenzoyl)thioglycolsäureethylester (**118**)

Die nucleophile Substitution vom Dithiobenzoesäurekalium- (**115**) oder Dithiobenzoesäuremagnesiumchloridsalz (**114**) am Ethyl-2-bromacetat (**175**) erfolgt nach Vorschrift: 6.3.3 (Schema 63).

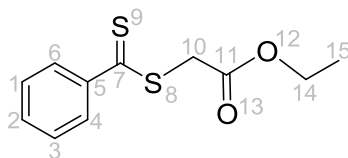


Schema 63: Darstellung des S-(Thiobenzoyl)thioglycolsäureethylester (**118**) aus Kalium- (**115**) oder Magnesiumchloridsalz (**114**) des Dithiobenzoats und Ethyl-2-bromacetat (**175**).

Tabelle 10: Eingesetzte Mengen und Ausbeuten der Addition von Ethyl-2-Bromacetat (**175**) mit Dithiobenzoesäurekaliumsalz (**115**) sowie Wassergehalt des 12.5 mL Tetrahydrofurans.

Temp.	Zeit [h]	η [%]	m [g]	n [mmol]	tr. THF
RT	6	0	0.30	1.6	Ja
RF	2	23	0.30	1.6	Ja
RF	6	40	0.30	1.6	Ja
RF	10	40	0.30	1.6	Ja
RF	6	40	0.30	1.6	Nein
RF	6	40	1.82	9.6	Ja

Die eingesetzten Mengen, Reaktionsbedingungen und erhaltenen Ausbeuten sind in Tabelle 10 angegeben. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (6:1-Hexan-Diethylether-Eluentengemisch, $R_f = 0.4$) gereinigt. Es sind beim Einsatz von 0.30 g Ethyl-2-bromacetat (**175**) 0.18 g (40%) roter Feststoff dargestellt worden.

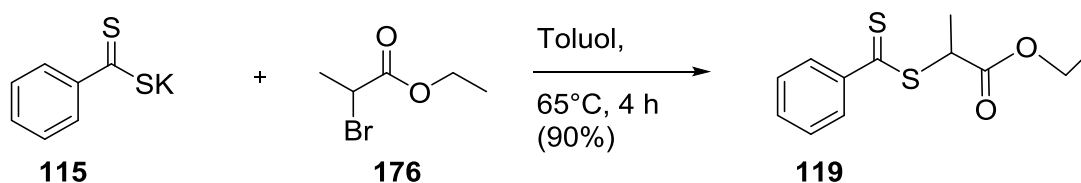


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- d) $\delta = 1.31$ (t, $J = 7.1$ Hz, 3 H, C-15-H), 4.27 - 4.20 (m, 4 H, C10-H, C14-H), 7.40 (t, $J = 7.6$ Hz, $J = 7.3$ Hz, 2 H, C1-H, C3-H), 7.58 - 7.59 (t, $J = 7.6$ Hz, 1 H, C2-H), 8.05 (d, $J = 7.3$ Hz, 2 H, C4-H, C6-H) ppm.

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum entspricht der Literatur^[267].

6.3.5 Herstellung von 2-(Thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester (**119**)

Die nucleophile Substitution vom Dithiobenzoat am Ethyl-2-brompropionat (**176**) erfolgt nach der allgemeinen Vorschrift 6.3.3 (Schema 64). Die Reaktionsbedingungen sind anhand der Erkenntnisse aus der Synthese des S-(Thiobenzoyl)thioglycolsäureethylester (**118**) angepasst und zudem das Lösungsmittel variiert worden.

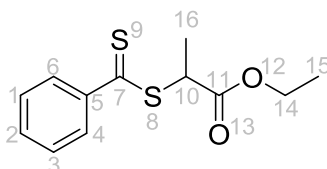


Schema 64: Darstellung von 2-(Thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester (**119**) Kalium- (**115**) oder Magnesiumchloridsalz (**114**) des Dithiobenzoats und Ethyl-2-brompropionat (**176**).

In Tabelle 11 sind die eingesetzten Mengen, Reaktionsbedingungen und erhaltenen Ausbeuten aufgeführt. Die Aufarbeitung erfolgt säulenchromatographisch (6:1-Hexan-Diethylether-Eluentengemisch, $R_f = 0.4$). Die Ausbeute beträgt 0.34 g (90%) eines roten Feststoffes.

Tabelle 11: Eingesetzte Mengen und Ausbeuten der Addition von Ethyl-2-brompropionat (**176**) mit Dithiobenzoessäurekaliumsalz (**115**).

Temp.	Zeit [h]	η [%]	m [g]	n [mmol]	LM	V (LM) [mL]
RF	4	11	0.26	1.46	Ether	12.5
65 °C	4	40	0.26	1.46	THF	12.5
65 °C	4	90	0.26	1.46	Toluol	12.5

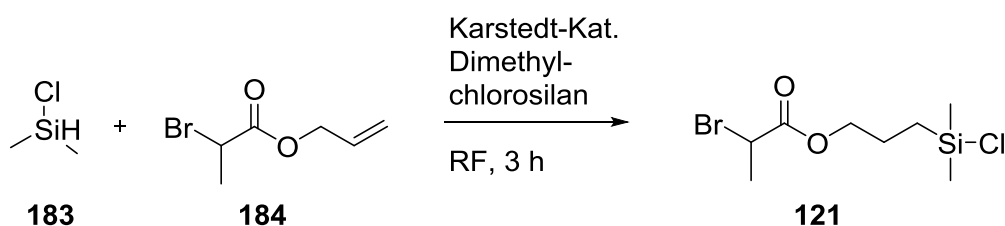


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- d): δ = 1.29 (t, J = 7.2 Hz, 3 H, C15- H), 1.67 (d, J = 7.5 Hz, 3 H, C16- H), 4.23 (q, J = 7.2 Hz, 2 H, C14- H), 4.74 (q, J = 7.5 Hz, 1 H, C, C10- H), 7.35 - 7.42 (m, 2 H, C1- H , C3- H), 7.52 - 7.56 (m, 1 H, C2- H), 7.97 - 8.01 (m, 2 H, C4- H , C6- H) ppm.

Das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum entspricht der Literatur ^[268].

6.3.6 Herstellung von 2-Brompropionsäure-3-(dimethylmethoxysilyl)propylester (**116**)

Die Herstellung von 2-Brompropionsäure-3-(dimethylmethoxysilyl)propylester (**116**) erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift von Li und Benicewicz ^[67] (Schema 65).

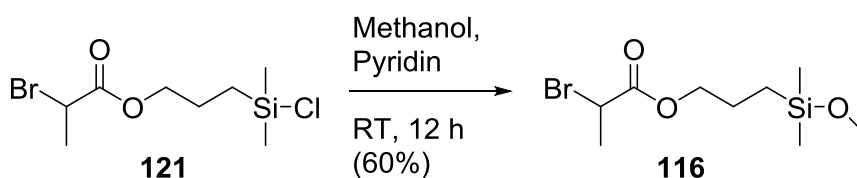


Schema 65: Die Hydrosilylierung mit Dimethylchlorosilan (**183**) an Allyl-2-brompropionat (**184**) führt zu 2-Brompropionsäure-3-(dimethylchlorosilyl)propylester (**121**).

Die Synthese beinhaltet zwei Reaktionen. In einer Hydrosilylierung wird 2-Brompropionsäure-3-(dimethylchlorosilyl)propylester (**121**) mit einem Platin-1,3-divinyl-1,1,3,3-tetramethyldisiloxan-Komplex (Karstedt Katalysator) (**104**) als Katalysator umgesetzt.

1.66 g (8.6 mmol) Allyl-2-brompropionat (**184**), 1.42 g (15.0 mmol) Dimethylchlorsilan (**183**) und 86.5 mg (9.1 mmol) einer ca. dreiprozentigen Lösung eines Karstedt-Katalysators (**104**) in Polydimethylsiloxan werden in einem evakuierten und mit Stickstoff gespülten Kolben vermischt und für drei Stunden unter Stickstoffatmosphäre unter Rückfluss erhitzt. Nach Beendigung der Reaktion wird die Reaktionslösung abgekühlt und überschüssiges Dimethylchlorsilan (**183**) bei niedrigem Druck abdestilliert. Nach Hinzufügen von etwas trockenem Hexan werden die Reste des Platin-Katalysators (**104**) in einer kleinen Säule mit Natriumsulfat als Säulenmaterial abgetrennt. Mit weiterem trockenem Hexan und Stickstoff werden Reste des Produktes (**121**) von der Säule gespült. Es sind 1.49 g (60%) Produkt in einer goldgelben Lösung hergestellt worden. Das Hexan ist nur einmal zur Gehaltsbestimmung aus der Lösung entfernt worden. Das entsprechende ^1H -NMR-Spektrum zeigt das Produkt mit leichten Verunreinigungen. Aufgrund der Reaktivität der Chlorsilan-Gruppe ist auf weitere Aufarbeitung verzichtet worden. In den anschließenden Fällen ist die Reaktionslösung weiter verwendet worden.

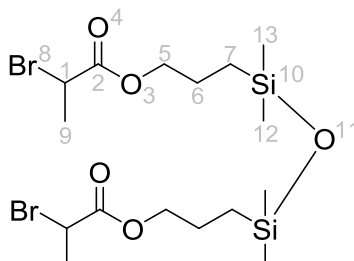
Anschließend wird in einer nucleophilen Substitution die Chlorid-Gruppe von 2-Brompropionsäure-3-(dimethylchlorsilyl)propylester (**121**) durch eine Methoxy-Gruppe zu 2-Brompropionsäure-3-(dimethylmethoxysilyl)propylester (**116**) ersetzt (Schema 66).



Schema 66: Substitution der Chlor-Gruppe in 2-Brompropionsäure-3-(dimethylchlorsilyl)propylester (**121**) zu 2-Brompropionsäure-3-(dimethylmethoxysilyl)propylester (**116**).

In einer Stickstoffatmosphäre werden 1.49 g (8.6 mmol) 2-Brompropionsäure-3-(dimethylchlorsilyl)propylester (**121**) in Hexan-Lösung (ohne weitere Reinigung) zu einer Lösung aus 0.90 g (11.4 mmol) trockenem Pyridin (**22**), 0.29 g (8.9 mmol) trockenem Methanol und 25 mL trockenem Diethylether tropfend hinzugefügt und die Reaktionslösung über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird der gebildete weiße Pyridiniumchlorid-Niederschlag abfiltriert und die gelbe Lösung mit Diethylether versetzt, mit ca. 50 mL einer verdünnten Natriumhydrogencarbonatlösung dreimal gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wird das

Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das Reaktionsgemisch wird säulenchromatographisch (zuerst 1:6 Dichlormethan-Hexan-Gemisch-Eluentengemisch, $R_f = 0.03$, und abschließend reines Dichlormethan, $R_f = 0.65$) aufgereinigt. Die Ausbeute beträgt nach beiden Stufen 1.46 g (60%) eines gelben Öles.



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Chloroform- d): $\delta = 0.04 - 0.11$ (m, 6 H, C12-H, C13-H), 0.53 - 0.59 (m, 2 H, C7-H), 1.65 - 1.73 (m, 2 H, C6-H), 1.84 (d, $J = 6.9$ Hz, 3 H, C9-H) 4.09 - 4.18 (m, 2 H, C5-H), 4.38 (q, $J = 6.9$ Hz, 1 H, C1-H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Chloroform- d): $\delta = 0.27$ (+, 2 C, C12, C13), 14.01 (-, 1 C, C7), 21.70 (+, 1 C, C9), 22.46 (-, 1 C, C6), 40.29 (+, 1 C, C1), 68.31 (-, 1 C, C5), 170.29 (C_{quart} , 1 C, C2) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 646, 653, 681, 706, 736, 744, 795, 837, 955, 990, 1046, 1155, 1222, 1335, 1380, 1385, 1413, 1446, 1736, 2895, 2913, 2954 \text{ cm}^{-1}$.

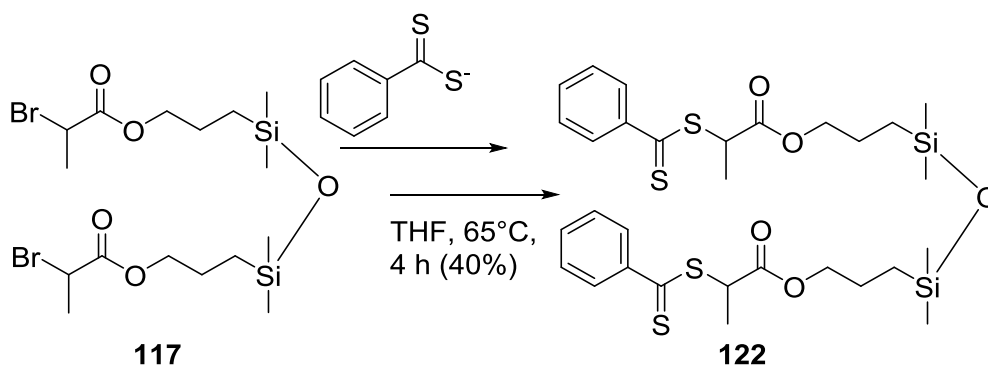
MS (EI, 30 eV); m/z (%): 102 (100), 117 (12), 283 (12), 527 (8), 541 (17), 543 $[\text{M} + \text{Na}]^+$ (27), 617 (10), 691 (11), 765 (5).

HR-MS (EI): $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_5\text{Br}_2\text{Si}_2$: ber. 541.0053 gef. 541.0052.

Die Spekten des Dimers **122** entsprechen, mit Ausnahme der Signale der Methoxygruppe, dem Monomer **25** ^[67].

6.3.7 Herstellung von 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (**122**)

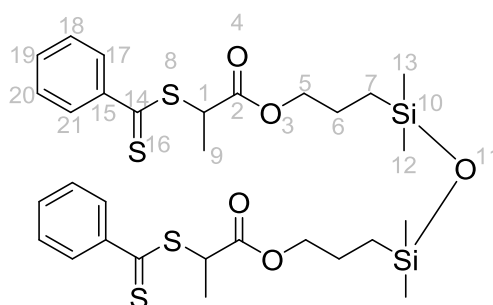
Die Umsetzung wird nach der allgemeinen Vorschrift 6.3.3 durchgeführt. Die Reaktionsbedingungen entsprechen den bei der Darstellung des 2-(Thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylesters (**119**) (Schema 67). Es wird weiterhin Tetrahydrofuran als Reaktionsmedium verwendet.



Schema 67: Darstellung von 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carboxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (**122**) aus dem Dimer des Brompropionylpropyldimethylmethoxysilans **117** und einem Salz der Dischwefelbenzoesäure **114** oder **115**.

Für eine Reaktion werden 0.16 g (0.6 mmol) des Dimers 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carboxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxans (**122**), 0.22 g (1.1 mmol) Phenylmagnesiumchlorid (**114**) und 0.28 mL trockenes Tetrahydrofuran eingesetzt. Nach dem Ausschütteln der Diethylether-Reaktionslösung und dem Trocknen über Natriumsulfat konnte noch keine vollständige Umsetzung beobachtet werden. Deswegen ist die Reaktion vor der chromatographischen Reinigung zwei weitere Male wiederholt worden.

Der Umsatz beträgt laut NMR-Untersuchung 39% nach der ersten, 75% nach der zweiten und 96% nach der dritten Umsetzung. Aufgrund der zuerst einseitig stattfindenden Substitution kann das Produkt nicht aus der Reaktionslösung isoliert werden. Das Reaktionsgemisch wird säulenchromatographisch (zuerst 1:6 Dichlormethan-Hexan-Gemisch-Eluentengemisch, $R_f = 0.00$, und abschließend reines Dichlormethan, $R_f = 0.59$) aufgetrennt. Die Ausbeute beträgt 0.19 g (96%) eines roten Feststoffes.



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Chloroform- d) $\delta = 0.03 - 0.10$ (m, 6 H, C12- H , C13- H), $0.49 - 0.58$ (m, 2 H, C7- H). $1.61 - 1.71$ (m, 5 H, C6- H , C9- H), $4.08 - 4.17$ (m, 2 H, C5- H), 4.76 (d,

$J = 7.3$ Hz, 1 H, C1-*H*), 7.33 - 7.45 (m, 2 H, C18-*H*, C20-*H*), 7.52 - 7.56 (m, 1 H, C19-*H*), 7.96 - 8.02 (m, 2 H, C17-*H*, C21-*H*) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Chloroform-*d*) $\delta = 0.24$ (+, 2 C, C12, C13), 14.09 (-, 1 C, C7), 16.57 (+, 1 C, C9), 22.56 (-, 1 C, C6), 48.68 (+, 1 C, C1), 68.23 (-, 1 C, C5), 126.93 (+, 2 C, C17, C21), 128.37 (+, 2 C, C18, C20), 132.64 (+, 1 C, C19), 144.40 (C_{quart} , 1 C, C15), 171.18 (C_{quart} , 1 C, C2), 225.91 (C_{quart} , 1 C, C14) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 577, 617, 650, 686, 762, 782, 795, 839, 877, 968, 999, 1028, 1043, 1106, 1157, 1180, 1226, 1251, 1303, 1383, 1411, 1445, 1590, 1675, 1731, 2878, 2930, 2952, 3057$ cm^{-1} .

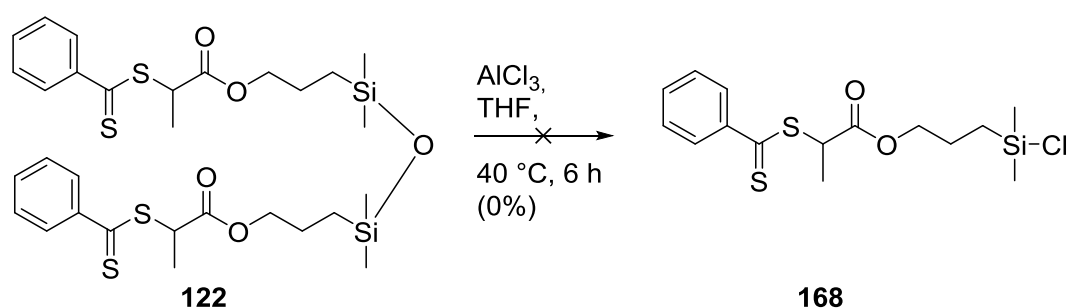
MS (EI, 30 eV); m/z (%): 102 (100), 117 (8), 185 (8), 239 (30), 285 (10), 689 [$\text{M} + \text{Na}$] $^{+}$ (10).

HR-MS (EI): $\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_5\text{S}_4\text{Si}_2$: ber. 689.1351 gef. 689.1353.

Die Spektren des Dimers entsprechen, mit Ausnahme der Signale der Methoxygruppe, dem Monomer ^[67].

6.3.8 Spaltung des RAFT-Reagenzes

Die Umsetzung mit Aluminiumchlorid (**167**) zur Umwandlung von 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (**122**) in zwei 2-(Phenylthiocarbonylthio)propionsäure-3-(dimethylchlorsilyl)propylester (**168**) erfolgt in Anlehnung an die Spaltung von Disiloxan durch Lewis-Säuren ^[269] (Schema 68).



Schema 68: Die Spaltung des Dimers 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxans (**122**) zum 2-(Phenylthiocarbonylthio)propionsäure-3-(dimethylchlorsilyl)propylester (**168**) erfolgt nicht.

In einem evakuierten und mit Stickstoff gespülten Kolben werden 0.12 g (0.9 mmol) Aluminiumchlorid (**167**) und 0.20 g (0.3 mmol) RAFT-Reagenz **122** in 30 mL Toluol gelöst und auf 40 °C erwärmt. Nach der Reaktion wird das Reaktionsgemisch mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Filtrieren wird das

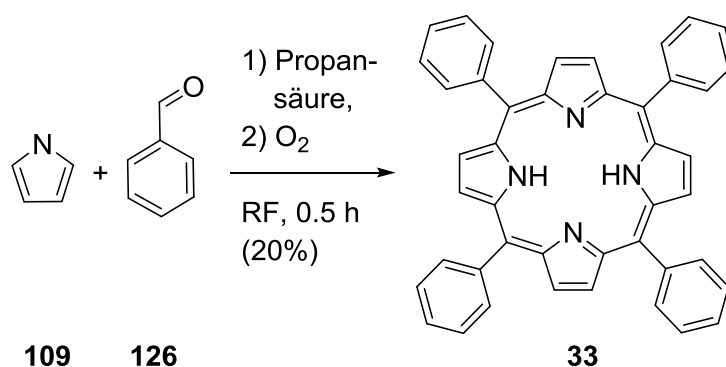
Toluol am Rotationsverdampfer entfernt. Hauptsächlich werden Edukt **122** und Zer-
setzungsprodukte detektiert.

6.4 Synthese von Tetraphenylporphyrin

6.4.1 Allgemeine Synthesevorschrift Porphyrine

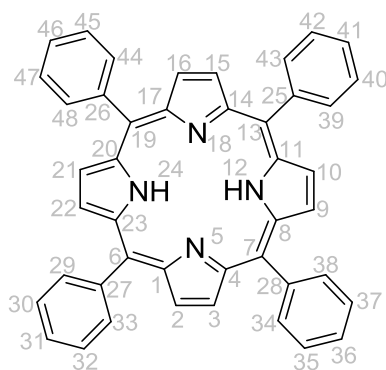
Die Synthese wird entsprechend der Vorschrift von Adler et al. ^[216] durchgeführt. 1 Äquiv. Pyrrol, 1 Äquiv. Benzaldehyd-Derivat und 3 Äquiv. Benzaldehyd (**126**) werden in ca. 270 mL Propansäure oder Eisessig gelöst und auf Rückflusstemperatur erhitzt. Nach 30 Minuten wird die Reaktion durch Entfernen der Heizung und Abschalten des Rührers beendet. Nach dem Abkühlen der Lösung wird das ausfallende Rohprodukt abfiltriert und der zurückbleibende Feststoff zuerst mit Methanol und anschließend mit Wasser gewaschen. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat werden die Lösungsmittelreste in einem einfachen Vakuumaufbau entfernt.

6.4.2 Synthese von Tetraphenylporphyrin (33)



Schema 69: Synthese von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**) aus Pyrrol (**109**) und Benzaldehyd (**126**).

Die Synthese wird nach der Allgemeinen Synthesevorschrift 6.4.1 (Schema 69) durchgeführt. Eingesetzt werden 6.2 mL (90 mmol) Pyrrol (**109**) und 9.1 mL (90 mmol) Benzaldehyd (**126**) in ca. 270 mL Propansäure. Es werden 2.76 g (20%) violette Kristalle gewonnen.



$^1\text{H-NMR}$ (600 MHz, Chloroform- d): δ = -2.81 - -2.71 (m, 2 H, N12- H , N24- H), 7.70 - 7.79 (m, 12 H, C30- H - C32- H , C35- H - C37- H , C40- H - C42- H , C45- H - C47- H), 8.21 (d, J = 7.0 Hz, 8 H, C29- H , C33- H , C34- H , C38- H , C39- H , C43- H , C44- H , C48- H), 8.84 (s, 8 H, C2- H , C3- H , C9- H , C10- H , C15- H , C16- H , C21- H , C22- H) ppm.

$^{13}\text{C-NMR}$ (150 MHz, Chloroform- d): δ = 120.14 (C_{quart} , 4 C, C6, C7, C13, C19), 126.67 (+, 8 C, C30, C32, C35, C37, C40, C42, C45, C47), 127.70 (+, 4 C, C31, C36, C41, C46), 130.90 (+, 8 C, C2, C3, C9, C10, C15, C16, C21, C22), 134.56 (+, 8 C, C29, C33, C34, C38, C39, C43, C44, C48), 142.18 (C_{quart} , 12 C, C1, C4, C8, C11, C14, C17, C20, C23, C25, C26, C27, C28) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 407, 413, 419, 442, 452, 462, 475, 479, 481, 490, 505, 521, 527, 532, 546, 558, 569, 577, 584, 589, 598, 602, 611, 618, 639, 655, 667, 697, 722, 744, 757, 785, 796, 812, 850, 875, 903, 923, 926, 934, 964, 978, 988, 1000, 1030, 1054, 1070, 1131, 1153, 1175, 1186, 1212, 1220, 1248, 1311, 1361, 1399, 1440, 1471, 1556, 1593, 1701, 1809, 1885, 1955, 2034, 2125, 2188, 2222, 2269, 2356, 2858, 3024, 3055, 3316 cm^{-1} .

UV/VIS (Chloroform): δ = 205, 212, 243, 304, 418, 515, 549, 591, 650 nm.

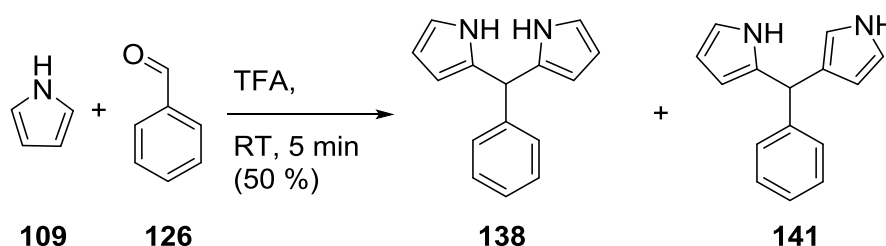
UV/VIS (THF): δ = 203, 206, 210, 416, 513, 547, 593, 650 nm.

UV/VIS (Toluol): δ = 225, 282, 341, 423, 549, 588, 686 nm.

6.5 Synthese von Vinyltetraphenylporphyrin

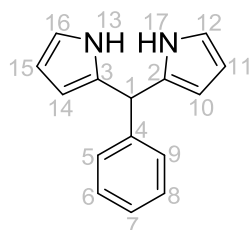
6.5.1 Synthese von 2,2'-Phenylmethylen-bis(1*H*-pyrrol) (**138**)

Die Darstellung von 2,2'-Phenylmethylen-bis(1*H*-pyrrol) (**138**) ist eine Substitutionsreaktion und erfolgt in Anlehnung an die Vorschrift von Lindsey und Gryko ^[233] (Schema 70).



Schema 70: Synthese von 2,2'-Phenylmethylen-bis(1*H*-pyrrol) (**138**) aus Pyrrol (**109**) und Benzaldehyd (**126**).

16.77 g (250 mmol) Pyrrol (**109**) und 1.06 g (10 mmol) Benzaldehyd (**126**) werden vermischt und mit Stickstoff inertisiert. Durch Hinzufügen der 0.11 g (1 mmol) Trifluoressigsäure (**145**) wird die Reaktion initiiert. Nach 5 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von 10 mL einer wässrigen 0.1 M Kaliumhydroxyd-Lösung beendet. Die schwarze Lösung wird mit 50 mL Ethylacetat versetzt und zweimal mit 50 mL Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer und der Hauptanteil des überschüssigen Pyrrols (**109**) in einer normalen Destillationsapparatur unter Hochvakuum entfernt. Die Reinigung erfolgt in einer Kugelrohrdestillationsapparatur oder durch Säulenchromatographie. Bei der Kugelrohrdestillationsapparatur wird unter Hochvakuum die Produktlösung auf 150 °C erhitzt. Das Produkt wird als farblose Flüssigkeit oder Feststoff aufgefangen. Die Produktlösung wird auch säulenchromatographisch (6:1-Hexan-Dichlormethan-Eluentengemisch, R_f -Wert von 0.15) gereinigt. Das ebenfalls mit abgetrennte 2-(Phenyl(1*H*-pyrrol-3-yl)methyl)-1*H*-pyrrol (**141**) hat einen R_f -Wert von 0.20. Die Ausbeute an weißem Pulver liegt bei 1.06 g (49%).

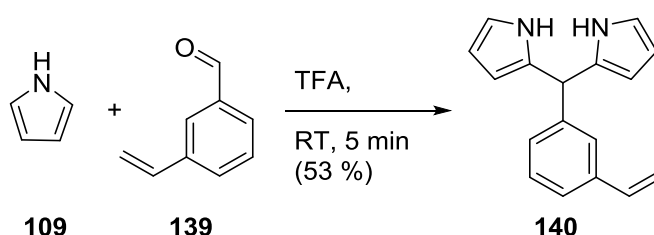


¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-d): δ = 5.44 (s, 1 H, C1-*H*), 5.85 - 5.94 (m, 2 H, C10-*H*, C14-*H*), 6.15 (q, J = 4.4 Hz, 2 H, C11-*H*, C15-*H*), 6.65 - 6.67 (m, 2 H, C12-*H*, C16-*H*), 7.17 - 7.33 (m, 5 H, C5-*H* - C9-*H*), 7.85 (br. s., 2 H, N13-*H*, N17-*H*) ppm.

Das ¹H-NMR-Spektrum entspricht der Literatur ^[233].

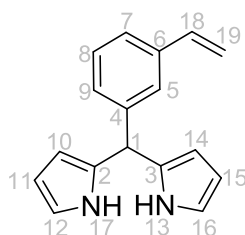
6.5.2 Synthese von 3-(Bis(1*H*-pyrrol-2-yl)methyl)-styrol (**140**)

Die Herstellung erfolgt analog zur Synthese von 2,2'-Phenylmethylen-bis(1*H*-pyrrol) (**138**) (Schema 71).



Schema 71: 3-(Bis(1*H*-pyrrol-2-yl)methyl)-styrol (**140**) aus Pyrrol (**109**) und 3-Vinylbenzaldehyd (**139**).

Es werden 1.00 g (7.6 mmol) 3-Vinylbenzaldehyd (**139**) und 12.70 g (18.9 mmol) destilliertes Pyrrol (**109**) verwendet. Die Destillation mit der Kugelrohrdestille erfolgt bei einer Temperatur von 170 °C. Alternativ wird die Reaktionsmischung mittels chromatographischer Trennung (6:1-Hexan-Dichlormethan-Eluentengemisch, R_f -Wert von 0.15) aufgereinigt. Die Ausbeute beträgt 1.01 g (53%) einer gelblichen, zähen Flüssigkeit.



¹H-NMR (600 MHz, Chloroform-d): δ = 5.22 (dd, J = 10.7 Hz, J = 0.8 Hz, 1 H, C19-*H*), 5.44 (s, 1 H, C1-*H*), 5.70 (dd, J = 17.7 Hz, J = 0.8 Hz, 1 H, C19-*H*), 5.90 - 5.93 (m, 2 H, C10-*H*, C14-*H*), 6.13 - 6.17 (m, 2 H, C11-*H*, C15-*H*), 6.64 - 6.69 (m, 3 H, C12-*H*, C16-*H*,

C18-*H*), 7.09 (d, $J = 7.5$ Hz, 1 H, C9-*H*), 7.23 - 7.29 (m, 2 H, C5-*H*, C8-*H*), 7.29 - 7.33 (m, 1 H, C7-*H*), 7.89 (br. s., 2 H, N13-*H*, N-17-*H*) ppm.

^{13}C -NMR (151 MHz, Chloroform- d): $\delta = 44.01$ (+, 1 C, C1), 107.35 (+, 2 C, C10, C14), 108.51 (+, 2 C, C11, C15), 114.22 (-, 1 C, C19), 117.32 (+, 2 C, C12, C16), 124.82 (+, 1 C, C7), 126.51 (+, 1 C, C8), 127.94 (+, 1 C, C9), 128.91 (+, 1 C, C5), 132.39 (C_{quart} , 2 C, C2, C3), 136.73 (+, 1 C, C18), 137.97 (C_{quart} , 1 C, C6), 142.40 (C_{quart} , 1 C, C4) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu} = 3485\text{-}3218, 3086, 3007, 2979, 2858, 1723, 1627, 1598, 1578, 1557, 1480, 1464, 1418, 1400, 1373, 1292, 1254, 1112, 1087, 1026, 990, 970, 908, 883, 811, 767, 755, 711, 664, 647, 611, 607, 556, 546, 541, 479, 475, 470, 456, 429, 424\text{ cm}^{-1}$.

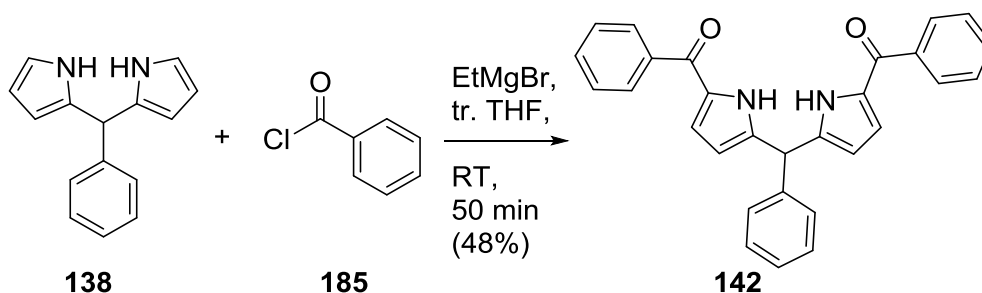
MS(ESI, 30 eV); m/z (%): 287 (28), 247 $[\text{M} + \text{H}]^+$ (100), 182 (46), 172 (19).

MS(EI, 30 eV); m/z (%): 126 (5), 172 (18), 182 (47), 185 (7), 198 (12), 247 (100) $[\text{M} - \text{H}]^+$, 287 (23), 302 (7).

HR-MS (EI): $\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$: ber. 249.1390 gef. 249.1392.

6.5.3 Synthese von 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-benzoyl-1*H*-pyrrol) (**142**)

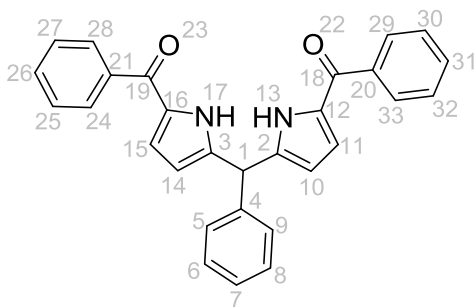
Die Darstellung von 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-benzoyl-1*H*-pyrrol) (**142**) ist eine nucleophile Addition einer Benzoyl-Gruppe aus Benzoylchlorid (**185**) an die Pyrrolgruppen des 3-(Bis(1*H*-pyrrol-2-yl)methyl)-styrol (**138**). Die Durchführung ist an die Vorschrift von Lindsey und Gryko^[233] angelehnt (Schema 72).



Schema 72: Addition von Benzoylchlorid (**185**) an 2,2'-Phenylmethylen-bis(1*H*-pyrrol) (**138**) zum 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-benzoyl-1*H*-pyrrol) (**142**).

Eine Lösung aus 1.20 g (3.7 mmol) 2,2'-Phenylmethylen-bis(1*H*-pyrrol) (**138**) und 100 mL trockenem Tetrahydrofuran wird unter Stickstoff 5 Minuten gerührt und 20.4 mL (18.7 mmol) 0.9 M-Ethylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran (**186**) unter Kühlung des Kolbens langsam zugetropft. Die Lösung wird anschließend 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Beim Zutropfen entsteht in einer exothermen Reaktion Ethan und die Farbe ändert sich von gelb über grün nach braun. Innerhalb von 10 Minuten wird

eine Lösung aus 1.1 mL (9.2 mmol) Benzoylchlorid (**185**) in 12.5 mL trockenem Tetrahydrofuran eingetropft. Nach weiteren 10 Minuten wird die Reaktion durch Zugabe von 50 mL einer gesättigten Ammoniumchlorid-Lösung beendet. Die Reaktionslösung wird mit Hilfe von 100 mL Ethylacetat in einen Scheidetrichter überführt und die wässrige Phase abgetrennt. Die organische Phase wird mit einer Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und am Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der dabei erhaltene braune ölige Rückstand enthält hauptsächlich das diacylierte Dipyrromethan 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-benzoyl-1*H*-pyrrol) (**142**), aber auch monoacyliertes Dipyrromethan 2-(Phenyl(1*H*-pyrrol-2-yl)methyl)5-Benzoyl-1*H*-pyrrol (**187**). Dieses Gemisch wird säulenchromatographisch (95:5-Dichlormethan-Ethylacetat-Eluentengemisch, $R_f = 0.4$) getrennt. Die Ausbeute an brauner zäher Flüssigkeit beträgt 0.76 g (48%).

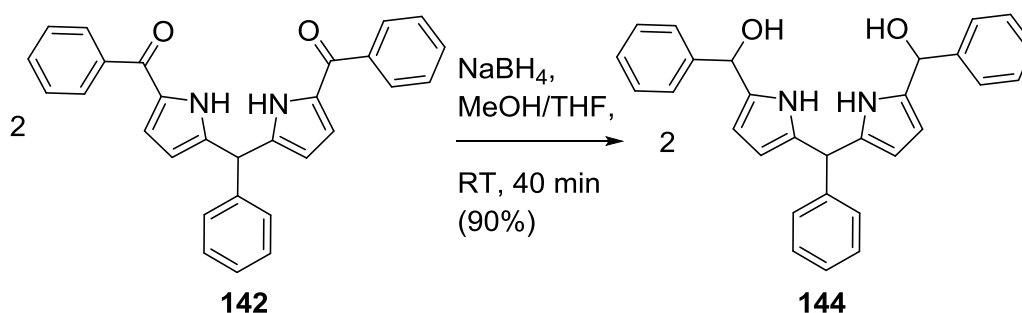


¹H-NMR (400 MHz, Chloroform-*d*): δ = 5.69 (s, 1 H, C1-H), 5.98 (t, $J = 3.0$ Hz, 2 H, C10-H, C14-H), 6.56 - 6.58 (m, 2 H, C11-H, C15-H), 7.31 - 7.43 (m, 6 H, C5-H, C9-H, C24-H, C28-H, C29-H, C33-H), 7.44 - 7.57 (m, 3 H, C7-H, C26-H, C31-H), 7.69 - 7.84 (m, 6 H, C6-H, C8-H, C25-H, C27-H, C30-H, C32-H), 11.42 (br. s., 2 H, N13-H, N17-H) ppm.

Das ¹H-NMR-Spektrum entspricht der Literatur ^[233].

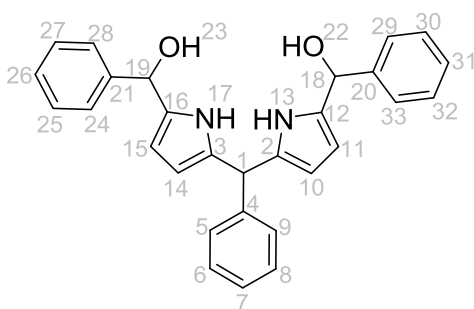
6.5.4 Synthese von 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-(hydroxy-phenylmethyl)-1-pyrrol) (**144**)

2,2'-Phenylmethylen-bis(5-(hydroxy-phenylmethyl)-1*H*-pyrrol) (**144**) wird durch Reduktion von 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-benzoyl-1*H*-pyrrol) (**142**) nach den Vorschriften von Rao et al. ^[232] sowie Lindsey und Gryko ^[233] hergestellt (Schema 73).



Schema 73: Synthese von 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-(hydroxy-phenylmethyl)-1H-pyrrol) (**144**) durch Reduktion von 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-benzoyl-1H-pyrrol) (**142**) mit Natriumborhydrid (**143**).

In einem Rundkolben wird 1.00 g (2.3 mmol) 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-benzoyl-1H-pyrrol) (**142**) in 80 mL trockenem Methanol und 240 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst. Nach dem Evakuieren und Inertisieren mit Stickstoff wird über einen Zeitraum von einer halben Stunden alle 5 Minuten eine Portion der 1.76 g (46.4 mmol) Natriumborhydrid (**143**) zu der Lösung hinzugegeben. Dabei findet eine Gasentwicklung statt. Nach 40 Minuten Rühren wird die Reaktion durch die Zugabe von ca. 50 mL Wasser beendet. Die Reaktionslösung wird mit 100 mL Dichlormethan ausgeschüttelt. Die organische Phase wird mit ca. 50 mL Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer eingeeengt. Es werden 0.90 g (90%) einer braunen zähen Flüssigkeit hergestellt.

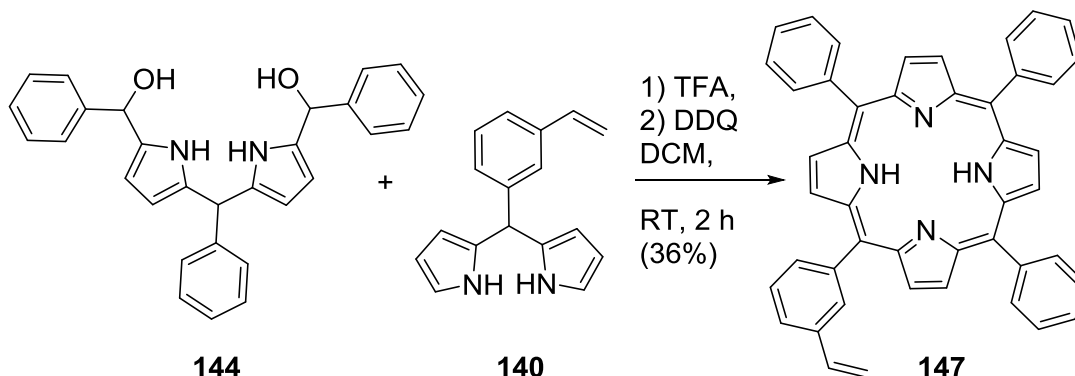


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- d): δ = 5.48 (s, 1 H, C1- H), 5.82 - 6.01 (m, 2 H, C18- H , C19- H), 6.16 (q, J = 2.8 Hz, 2 H, C11- H , C15- H), 6.58 - 6.81 (m, 2 H, C10- H , C14- H), 7.11 - 7.49 (m, 15 H, C5- H - C9- H , C24- H - C28- H , C29- H - C33- H), 7.79 - 8.06 (m, 2 H, N13- H , N17- H) ppm.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht der Literatur ^[233].

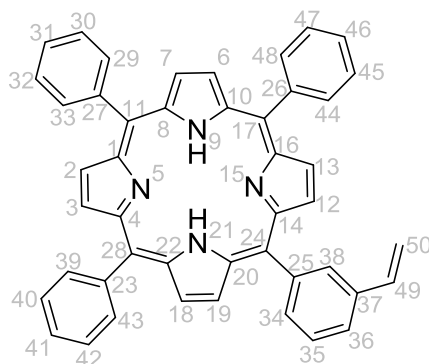
6.5.5 Ringschluss zum 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**)

Der Ringschluss zum 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) orientiert sich an der Vorschrift von Lindsey und Gryko^[233] (Schema 74).



Schema 74: Synthese von 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) aus 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-(hydroxy-phenylmethyl)-1*H*-pyrrol) (**144**) und 3-(bis(1*H*-pyrrol-2-yl)methyl)-styrol (**140**).

1.00 g (2.3 mmol) 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-(hydroxy-phenylmethyl)-1*H*-pyrrol) (**144**) und 0.58 g (2.3 mmol) 3-(bis(1-pyrrol-2-yl)methyl)-styrol (**140**) werden in einem evakuierten und mit Stickstoff inertisierten Kolben in 900 mL Dichlormethan vermischt. Die Reaktion beginnt durch Zugabe von 3.10 g (34.5 mmol) Trifluoressigsäure (**145**). Nach einer Stunde wird die Reaktionslösung mit 3.50 g (34.5 mmol) Triethylamin neutralisiert und 1.57 g (6.9 mmol) des Oxidationsmittels 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon (**146**) zur dunkelroten Lösung hinzugefügt. Nach einer weiteren Stunde Rühren wird die Reaktionslösung aufgearbeitet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Der schwarze Rückstand wird säulenchromatographisch (6:1-Dichlormethan-Hexan-Eluentengemisch, $R_f = 0.4$) gereinigt. Die Ausbeute beträgt 0.53 g (36%) an violetten Kristallen.



¹H-NMR (600 MHz, Chloroform-d): δ = -2.72 (br. s., 2 H, N9-H, N21-H), 5.42 (d, J = 10.8 Hz, 1 H, C50a-H), 5.99 (d, J = 17.5 Hz, 1 H, C50b-H), 7.01 (dd, J = 17.5, J = 10.8 Hz, 1 H, C49-H), 7.73 (t, J = 7.6 Hz, 1 H, C35-H), 7.76 - 7.83 (m, 9 H, C30-H - C32-H, C40-H - C42-H, C45-H - C47-H), 7.86 (d, J = 7.6 Hz, 1 H, C36-H), 8.15 (d, J = 7.6 Hz, 1 H, C34-H), 8.25 (d, J = 7.0 Hz, 6 H, C29-H, C33-H, C39-H, C43-H, C44-H, C48-H), 8.30 (s, 1 H, C38-H), 8.86 - 8.93 (m, 8 H, C2-H, C3-H, C6-H, C7-H, C12-H, C13-H, C18-H, C19-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, Chloroform-d): δ = 114.85 (-, 1 C, C50), 119.86 (C_{quart}, 1 C, C24), 120.23 (C_{quart}, 3 C, C11, C17, C28), 125.59 (+, 1 C, C36), 126.72 (+, 6 C, C30, C32, C40, C42, C45, C47), 126.89 (+, 1 C, C35), 127.76 (+, 3 C, C31, C41, C46), 130.73 - 131.28 (+, br, 8 C, C2, C3, C6, C7, C12, C13, C18, C19), 132.51 (+, 1 C, C38), 134.10 (+, 1 C, C34), 134.60 (+, 6 C, C29, C33, C39, C43, C44, C48), 135.94 (+, 1 C, C37), 136.87 (+, 1 C, C49), 142.21 (C_{quart}, 8 C, C1, C4, C8, C10, C14, C16, C20, C22) 142.49 (C_{quart}, 4 C, C23, C25, C26, C27) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 3314, 3052, 2954, 2918, 2849, 1809, 1799, 1594, 1574, 1557, 1538, 1471, 1441, 1417, 1400, 1394, 1361, 1348, 1311, 1260, 1221, 1191, 1177, 1152, 1092, 1078, 1071, 1056, 1132, 1001, 979, 969, 905, 898, 875, 843, 815, 796, 784, 756, 746, 725, 706, 699, 655, 638, 620, 558, 517, 512, 499, 495, 445, 429, 419, 403 cm⁻¹.

MS (EI, 0 eV); m/z (%): 1504 (10), 1261 (12), 1108 (17), 1034 (15), 694 (15), 641 [M + H]⁺ (100), 564 (15), 413 (20), 212 (20), 131 (10).

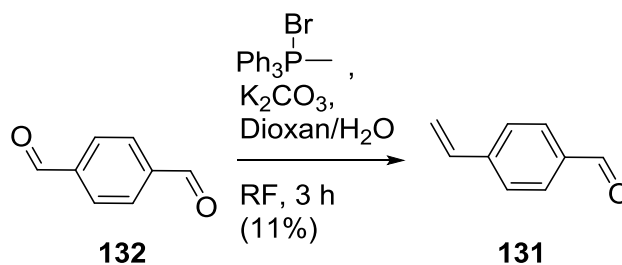
MS (EI, 50 eV); m/z (%): 641 [M + H]⁺ (45), 276 (80), 249 (77), 240 (50), 136 (100), 102 (90).

HR-MS (EI): C₁₇H₁₆N₂: ber. 641.2706, gef. 641.2705.

6.5.6 Synthese von 4-Vinylbenzaldehyd (131)

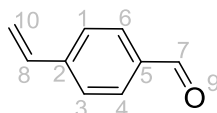
Die Darstellung des 4-Vinylbenzaldehyds (**131**) über die Reduzierung des Terephthal-dialdehyds (**132**) erfolgt nach der Vorschrift von Le Bigot et al. ^[224] (Schema 75).

In einem Kolben werden 2.68 g (20 mmol) Terephthal-dialdehyd (**132**), 7.14 g (20 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid (**178**) und 3.5 g (25 mmol) Kaliumcarbonat in 20 mL Dioxan und 0.3 mL Wasser gelöst.



Schema 75: Umsetzung in einer Wittig-Reaktion von Terephthalaldehyd (**132**) zu 4-Vinylbenzaldehyd (**131**).

Die Lösung wird für drei Stunden auf Rückfluss erhitzt. Nach dieser Zeit wird die Reaktionslösung abgekühlt und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (2:1-Petrolether-Diethylether-Eluentengemisch, $R_f = 0.4$) getrennt. Es ist 0.30 g (11%) weisser Feststoff gewonnen worden.

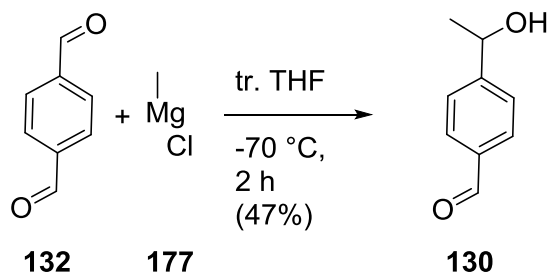


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- d): $\delta = 5.44$ (d, $J = 11.0$ Hz, 1 H, C10a- H), 5.92 (d, $J = 17.6$ Hz, 1 H, C10b- H), 6.78 (dd, $J = 17.6, 11.0$ Hz, 1 H, C8- H), 7.54 - 7.58 (m, 2 H, C1- H , C3- H), 7.82 - 7.87 (m, 2 H, C4- H , C6- H), 9.99 (s, 1 H, C7- H) ppm.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht der Literatur ^[224].

6.5.7 Synthese von 4-(1-Hydroxyethyl)benzaldehyd (**130**)

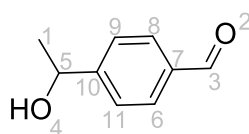
Die Reduzierung des Aldehyds **132** wird mit einem Grignard-Reagenz **177** nach der Vorschrift von Kauffmann et al. ^[270] durchgeführt (Schema 76).



Schema 76: Reduzierung von Terephthalaldehyd (**132**) zu 4-(1-Hydroxyethyl)benzaldehyd (**130**).

Unter inerten Bedingungen werden 10.00 g (75 mmol) Terephthaldialdehyd (**132**) in 200 mL trockenem Tetrahydrofuran gelöst und bei -70 °C 5.5 mL (75 mmol) eine Methilmagnesiumchlorid-Lösung (**177**) in Tetrahydrofuran zugetropft. Anschließend wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und zwei Stunden gerührt. Zur Beendigung der Reaktion werden 40 mL verdünnte Salzsäure und 150 mL Diethylether hinzugefügt. Die im Scheidetrichter abgetrennte wässrige Phase wird noch weitere dreimal mit 75 mL Diethylether und die vereinigten organischen Phasen mit 75 mL destilliertem Wasser ausgeschüttelt. Das Produkt wird nach der Zugabe von 30 mL einer konzentrierten wässrigen Natriumhydrogensulfit-Lösung 30 Minuten lang vermischt. Die organische Phase wird abgetrennt und die wässrige Phase dreimal mit 75 mL Diethylether gewaschen. Die Etherphasen werden mit der organischen Phase vereinigt und mit 30 mL einer konzentrierten Kaliumcarbonatlösung gewaschen. Die wässrige Phase wird dreimal mit 75 mL Diethylether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit 75 mL destilliertem Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer das Lösungsmittel entfernt. Jeweils 2.00 g des Produktes werden chromatographisch (1:1-Petrolether-Diethylether-Eluentengemisch, $R_f = 0.4$) gereinigt. Es werden 4.32 g (47%) schwach gelbe, zähe Flüssigkeit dargestellt.

Der Versuch wird auch mit 2.2 mL (75 mmol) Methyllithiumlösung in Diethylether als Reduktionsmittel unter sonst gleicher Reaktionsführung durchgeführt, allerdings wird ein unlösliches gelbes Pulver erzeugt.

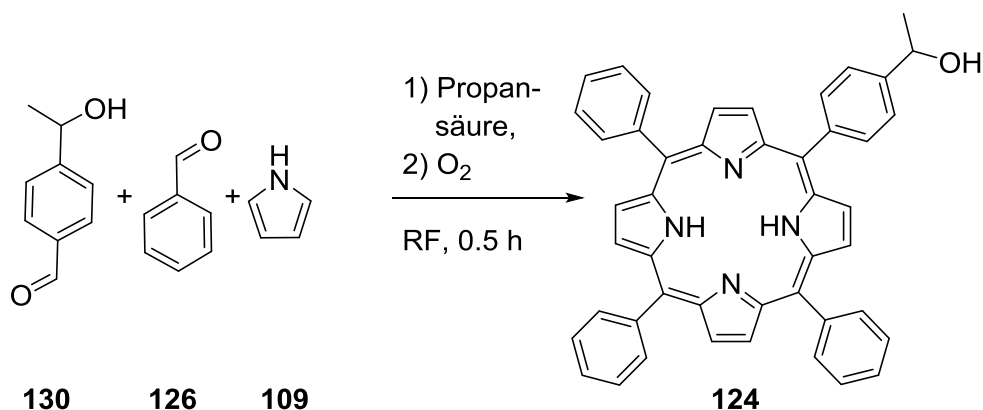


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- d) δ = 1.49 - 1.54 (m, 3 H, C1- H), 1.99 (br s, 1 H, O4- H), 4.89 - 5.04 (m, 1 H, C5- H), 7.50 - 7.57 (m, 2 H, C9- H , C11- H), 7.85 - 7.90 (m, 2 H, C6- H , C8- H), 10.00 (s, 1 H, C3- H) ppm.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht der Literatur ^[271].

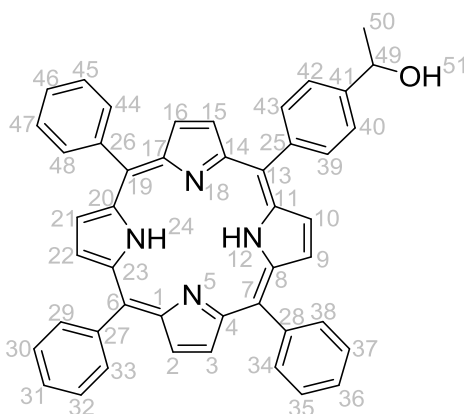
6.5.8 Darstellung von 5-(4-(1-Hydroxyethyl)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**124**)

Das 5-(4-(1-Hydroxyethyl)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**124**) wird nach der Allgemeinen Vorschrift 6.4.1 durchgeführt (Schema 77).



Schema 77: Synthese von 5-(4-(1-Hydroxyethyl)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**124**) aus Benzaldehyd (**126**), 4-(1-Hydroxyethyl)benzaldehyd (**130**) und Pyrrol (**109**).

Es werden 24.25 g (229 mmol) Benzaldehyd (**126**), 11.42 g (93 mmol) 4-(1-Hydroxyethyl)benzaldehyd (**130**), 20.40 g (304 mmol) Pyrrol (**109**) und 500 mL Propionsäure eingesetzt. Es werden 2.20 g (3.6%) violette Kristalle isoliert, welche als Isomerengemisch vorliegen.

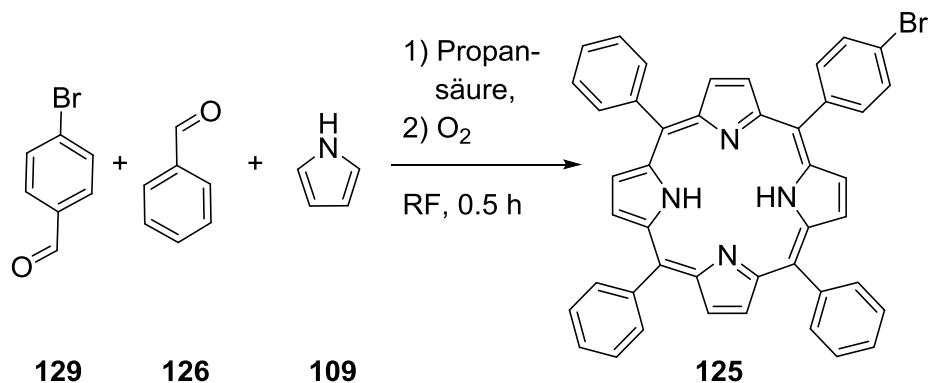


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- d): δ = -2.78 (s, 2 H, N12- H , N24- H), 1.42 - 1.57 (m, 3 H, C50- H), 1.82 (br d, J = 14.6 Hz, 1 H, O51- H), 5.17 (s, 1 H, C49- H), 7.66 - 7.88 (m, 11 H, C30- H - C32- H , C35- H - C37- H , C40- H , C42- H , C45- H - C47- H), 8.17 - 8.27 (m, 8 H, C29- H , C33- H , C34- H , C38- H , C39- H , C43- H , C44- H , C48- H), 8.82 - 8.90 (m, 8 H, C2- H , C3- H , C9- H , C10- H , C15- H , C16- H , C21- H , C22- H) ppm.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht der Literatur ^[272].

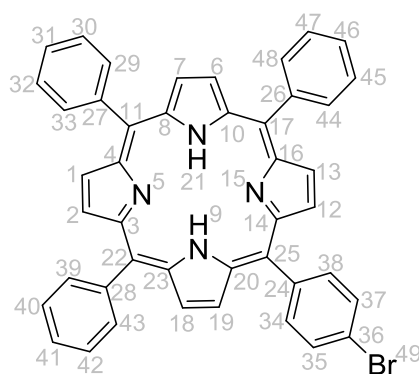
6.5.9 Darstellung von 5-(4-Bromphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**125**)

Das 5-(4-Bromphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**125**) wird nach der Allgemeinen Vorschrift 6.4.1 durchgeführt (Schema 78).



Schema 78: Synthese von 5-(4-Bromphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**125**) aus Benzaldehyd (**126**), 4-Brombenzaldehyd (**129**) und Pyrrol (**109**).

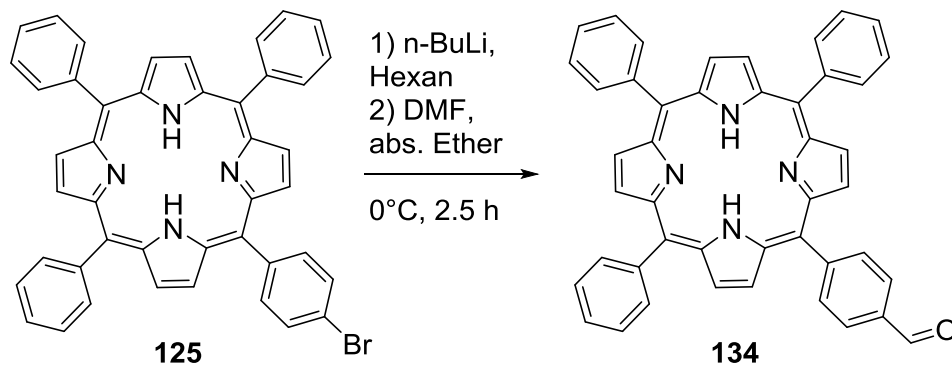
Verwendet werden 2.00 g (21 mmol) Brombenzaldehyd (**129**), 6.63 g (63 mmol) Benzaldehyd (**126**), 5.59 g (83 mmol) Pyrrol (**109**) und 312 mL Propionsäure. Das Rohprodukt wird chromatographisch (1:1-Petrolether-Diethylether-Eluentengemisch, $R_f = 0.4$) gereinigt. Die isolierten 1.35 g (2,1 mmol) an violetten Kristallen konnten allerdings nicht weiter in die einzelnen Isomere aufgetrennt werden.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- d): $\delta = -2.80$ (br s, 2 H, N-21-*H*, N-9-*H*), 7.69 - 7.82 (m, 11 H, C30-*H* - C32-*H*, C35-*H*, C-37-*H*, C40-*H* - C42-*H*, C45-*H* - C47-*H*), 8.12 - 8.17 (m, 2 H, C34-*H*, C38-*H*), 8.19 - 8.24 (m, 6 H, C29-*H*, C33-*H*, C39-*H*, C43-*H*, C44-*H*, C48-*H*), 8.78 - 8.91 (m, 8 H, C1-*H*, C2-*H*, C6-*H*, C7-*H*, C12-*H*, C13-*H*, C18-*H*, C19-*H*) ppm. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht der Literatur ^[220].

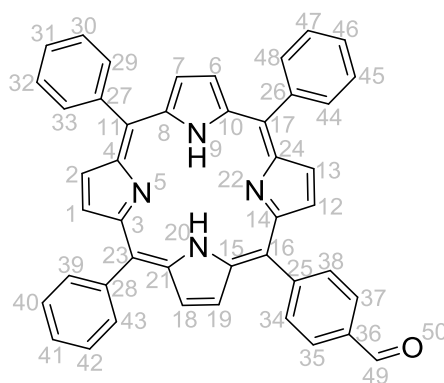
6.5.10 Darstellung von 5-(4-Formylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**134**)

Darstellung erfolgt in einer Vilsmeier-Reaktion nach der Vorschrift von Wennerstrom et al. ^[220] (Schema 79).



Schema 79: Umsetzung von 5-(4-Bromphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**125**) zu 5-(4-Formylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**134**).

2.08 g (3.2 mmol) Produktgemisch aus der Darstellung des 5-(4-Bromphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrins (**125**) werden in einem Kolben inertisiert und in 200 mL trockenem Diethylether gelöst. Nach dem Abkühlen im Eisbad werden 1.6 mL (12,8 mmol) 1.6 M Butyllithium-Lösung in Hexan hinzugegeben. Nach zwei Stunden Rühren bei 0 °C werden 8 mL (103.3 mmol) trockenes *N,N*-Dimethylformamid zugegeben und für weitere 30 Minuten gerührt. Anschließend wird die Reaktionslösung 30 Minuten bei Raumtemperatur vermischt. Durch Zugabe von 20 mL 2 M Salzsäure wird die Reaktion beendet. Die organische Phase wird im Scheidetrichter abgetrennt. Die wässrige Phase wird dreimal mit Dichlormethan gewaschen. Die anschließend vereinigten organischen Phasen werden dreimal mit 50 mL destilliertem Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der dabei erhaltende braunviolette Feststoff wird mit Methanol gewaschen und säulenchromatographisch (1:1-Petrolether-Diethylether-Eluentengemisch, $R_f = 0.4$) gereinigt. Es werden 0.21 g (10%) des kristallinen violetten 5-(Formylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-Isomerengemisches und hauptsächlich das 5-(4-Bromphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-Gemisch gewonnen.

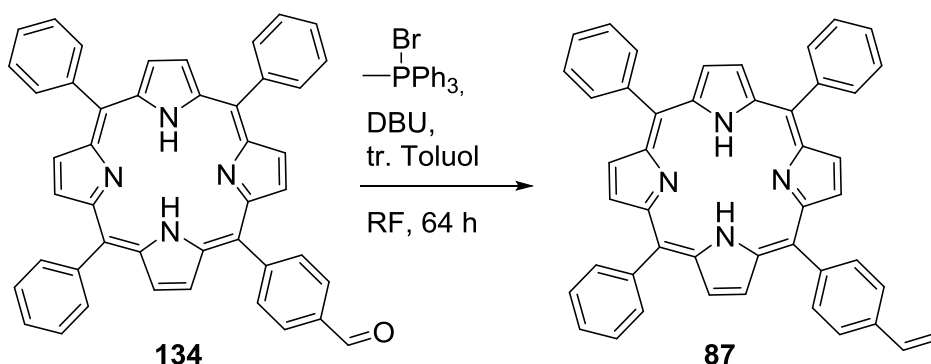


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- d): δ = -2.78 (br s, 2 H, N9- H , N20- H), 7.71 - 7.80 (m, 9 H, C30- H - C32- H , C40- H - C42- H , C45- H - C47- H), 8.17 - 8.26 (m, 6 H, C29- H , C33- H , C39- H , C43- H , C44- H , C48- H), 8.27 - 8.34 (m, 2 H, C35- H , C37- H), 8.40 (d, 2 H, C34- H , C38- H), 8.75 - 8.92 (m, 8 H, C1- H , C2- H , C6- H , C7- H , C12- H , C13- H , C18- H , C19- H), 10.39 (s, 1 H, C49- H) ppm.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht der Literatur ^[220].

6.5.11 Darstellung von 5-(4-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (87)

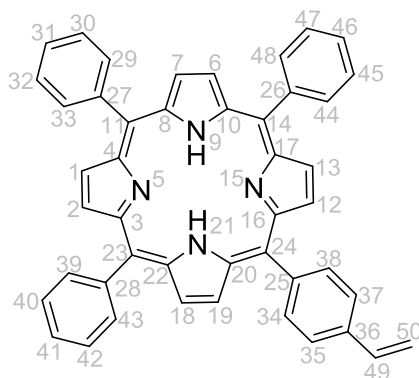
Das 5-(4-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (87) wird aus dem Produktgemisch aus der Darstellung des 5-(4-Formylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrins (134) in einer Wittig-Reaktion nach Ventura et al. ^[229] dargestellt (Schema 80).



Schema 80: Wittig-Reaktion von 5-(4-Formylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (134) zu 5-(4-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (87).

In einem sauerstofffreien Kolben werden 25 mL trockenes Toluol, 0.043 g (0.07 mmol) des Isomerengemisches, welches das 5-(4-Formylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (134) enthält, und 0.07 g (0.19 mmol) Methyltriphenylphosphoniumbromid (178) suspendiert. Es wird auf Rückfluss erhitzt, nach 20 Stunden 0.05 g (0.33 mmol) Diaza-

bicycloundecen hinzugefügt und nach weiteren 44 Stunden die Reaktion beendet. Das Lösungsmittel wird im Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird säulenchromatographisch (1:1-DCM-Hexan-Eluentengemisch, $R_f = 0.4$) getrennt. Die Ausbeute beträgt 0.017 g (40%) an violetten Kristallen, welche als Isomerengemisch vorliegen.

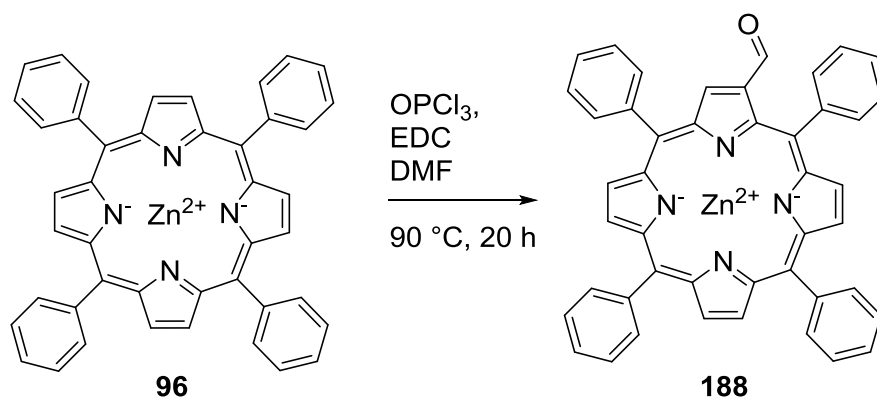


$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- d): $\delta = -2.78$ (s, 2 H, N9- H , N21- H), 5.42 (d, $J = 10.8$ Hz, 1 H, C50a- H), 6.00 (d, $J = 17.7$ Hz, 1 H, C50b- H), 6.99 (dd, $J = 17.7$, $J = 10.8$ Hz, 1 H, C49- H), 7.56 - 7.80 (m, 11 H, C30- H - C32- H , C35- H , C37- H , C40- H - C42- H , C45- H - C47- H), 8.02 - 8.20 (m, 8 H, C29- H , C33- H , C34- H , C38- H , C39- H , C43- H , C44- H , C48- H), 8.70 - 8.85 (m, 8 H, C1- H , C2- H , C6- H , C7- H , C12- H , C13- H , C18- H , C19- H) ppm.

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum entspricht der Literatur^[223].

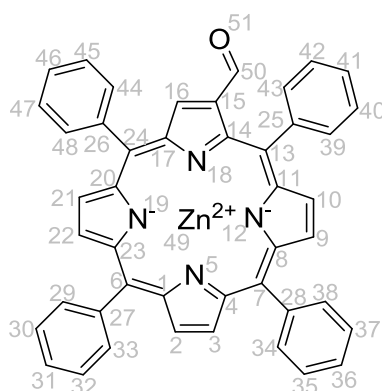
6.5.12 Darstellung von 2-Formyl-5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (**188**)

In einer Vilsmeier-Reaktion wird der Tetraphenylporphyrin-Zink-Chelat (**96**) zu 2-Formyl-5,10,15,20-tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (**188**) nach der Vorschrift von Momentau et al.^[245] umgesetzt (Schema 81).



Schema 81: Formylierung nach Vilsmeier von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (**96**) zu 2-Formyl-5,10,15,20-tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (**188**).

1.00 g (1.5 mmol) 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (**96**) und 100 mL 1,2-Dichlorethan (**189**) werden in einem Rundkolben verrührt und eine Lösung aus 8.0 mL (101.0 mmol) DMF und 8.0 mL (84.9 mmol) Phosphorylchlorid (**190**) zugetropft. Die Reaktionslösung wird für zwanzig Stunden auf 90 °C erwärmt. Nach Abkühlen wird die Mischung mit Chloroform ausgeschüttelt. Die schwere organische Phase wird anschließend mehrmals mit Wasser gewaschen bis die abgetrennte wässrige Phase eine gelbe Farbe erreicht hat. Die saubere organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und im Rotationsverdampfer eingedunstet. Die Ausbeute beträgt 0.47 g (46%) an violetten Kristallen.



Das ^1H -NMR-Spektrum entspricht teilweise der Literatur ^[273]. Allerdings haben sich während der Reaktion teilweise die koordinativen Bindungen zum Zink(II) gelöst, wodurch wieder die Protonen an N12 und N19 detektiert werden konnten. Das Edukt konnte nicht von dem Edukt abgetrennt werden.

6.6 Polymerisationen

6.6.1 Allgemeine Polymerisationsvorschrift

Zur Herstellung der Polymere werden entsprechend 60 mmol/L AIBN (**157**), 9.00 g (ohne Lösungsmittel) oder 1.00 g (in Lösung) *n*-Butylacrylat (**27**), 0.50 mol% 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**), 0.50 mol% 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**), 1.00 mol% 4-Vinylpyridin (**29**), 60 mmol/L RAFT-Reagenz und 5 mL Toluol in einer Ampulle abgewogen (Tabelle 12) und in einem Stickstoffstrom fünf Minuten gespült. Die begaste Ampulle wird in den vorgeheizten HEIDOLPH Synthesis 1 eingesetzt und für die vierstündige Polymerisationszeit bei 80°C von diesem geschüttelt. Nach dieser Zeit werden die Ampullen in einem Eisbad abgeschreckt. Die Polymere werden in destilliertem Wasser ausgefällt, in Tetrahydrofuran gelöst und wieder in destilliertem Wasser ausgefällt.

Die Polymere enthalten noch nicht abgeschiedenes Porphyrin. Freies Tetraphenylporphyrin (**33**) wird in einer Ionentauschersäule aus „Amberlyst 15 hydrogen form“ herausgelöst. 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) wird mittels Polyvinylidenfluorid-Membran in einem „Ultrafree CL“ Zentrifugeneinsatz abgetrennt. Als Lösungsmittel wird in beiden Fällen Propanol verwendet.

Tabelle 12: Verwendete Chemikalien der radikalischen Polymerisationen und deren Molmasse.

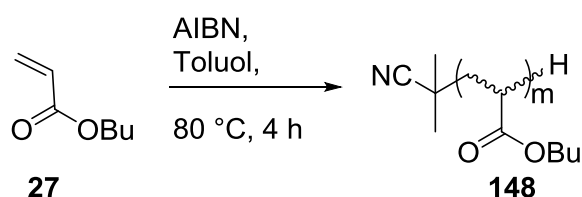
	P(BuA) (148)	P(BuA)+TPP (149)	P(BuA-VinTPP) (150)
VinTPP (147)			0.05 g (0.07 mmol)
TPP (33)		0.05 g (0.07 mmol)	
<i>n</i> -Butylacrylat (27)		1.00 g (7,8 mmol)	
AIBN (157)		11 mg (0,07 mmol)	
Toluol		5 mL	
M_n	66 000 g/mol	52 000 g/mol	46 000 g/mol
M_w	121 000 g/mol	82 200 g/mol	71 500 g/mol
<i>PD</i>	1.83	1.58	1.55

Tabelle 13: Verwendete Chemikalien der radikalischen RAFT-Polymerisationen und deren Molmasse.

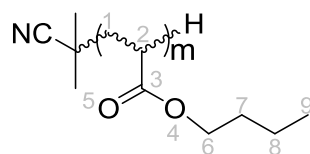
	PRAFT1 (155)	PRAFT2 (156)	P(VinTPP- co-BuA) (154)	P(4-VP- BuA) (153)
VinTPP (147)	0.05 g (0.07 mmol)			
4-VP (16)				0.066 g (0.07 mmol)
<i>n</i>-Butylacrylat (27)		1.00 g (7.8 mmol)		
AIBN (157)		11 mg (0.06 mmol)		
RAFT-Reagenz 119	19 mg (0.07 mmol)			
RAFT-Reagenz 152		18 mg (0.07 mmol)		18 mg (0.07 mmol)
RAFT-Silan 122			0.02 g (0.07 mmol)	
Toluol		4.35 g (47.2 mmol)		
M_n	8 000 g/mol	12 150 g/mol	18 500 g/mol	4 600 g/mol
M_w	12 250 g/mol	18 000 g/mol	37 500 g/mol	5 800 g/mol
<i>PD</i>	1.53	1.48	2.2	1.26

6.6.2 Herstellung von Poly(*n*-butylacrylat) (148)

Die Darstellung des Poly(*n*-butylacrylat)s (**148**) erfolgt nach dem Allgemeinen Polymerisationsverfahren 6.6.1 (Schema 82).

**Schema 82:** Herstellung des Poly(*n*-butylacrylat)s (**148**) aus *n*-Butylacrylat (**27**) mit Hilfe von AIBN (**157**).

Es werden die in Tabelle 12 aufgelisteten Chemikalien und Mengen verwendet. Die hergestellten Polymere sind farblos.

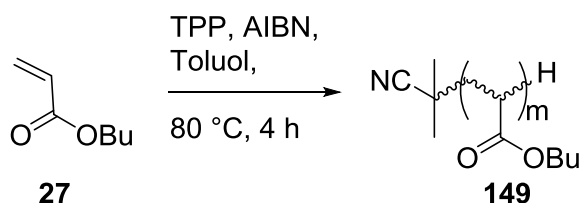


Raman: $\tilde{\nu}$ = 223, 248, 254, 274, 287, 499, 522, 898, 914, 944, 970, 2990 cm^{-1} .

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 405, 418, 432, 466, 492, 504, 528, 558, 656, 682, 738, 750, 802, 842, 942, 1020, 1064, 1116, 1159, 1221, 1242, 1340, 1451, 1538, 1729, 2874, 2958 cm^{-1} .

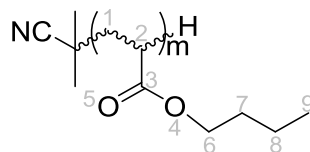
6.6.3 Herstellung von Poly(*n*-butylacrylat) in Gegenwart von Tetraphenylporphyrin (**149**)

Die Darstellung des Poly(*n*-butylacrylat) in Gegenwart von Tetraphenylporphyrin (**149**) erfolgt nach dem Allgemeinen Polymerisationsverfahren 6.6.1 (Schema 83).



Schema 83: Herstellung des Poly(*n*-butylacrylat)s (**149**) aus *n*-Butylacrylat (**27**) mit Hilfe von AIBN (**157**) und in Gegenwart von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**).

Es werden die in Tabelle 12 aufgelisteten Chemikalien und Mengen verwendet. Das Polymer hat eine rot-violette Verfärbung.

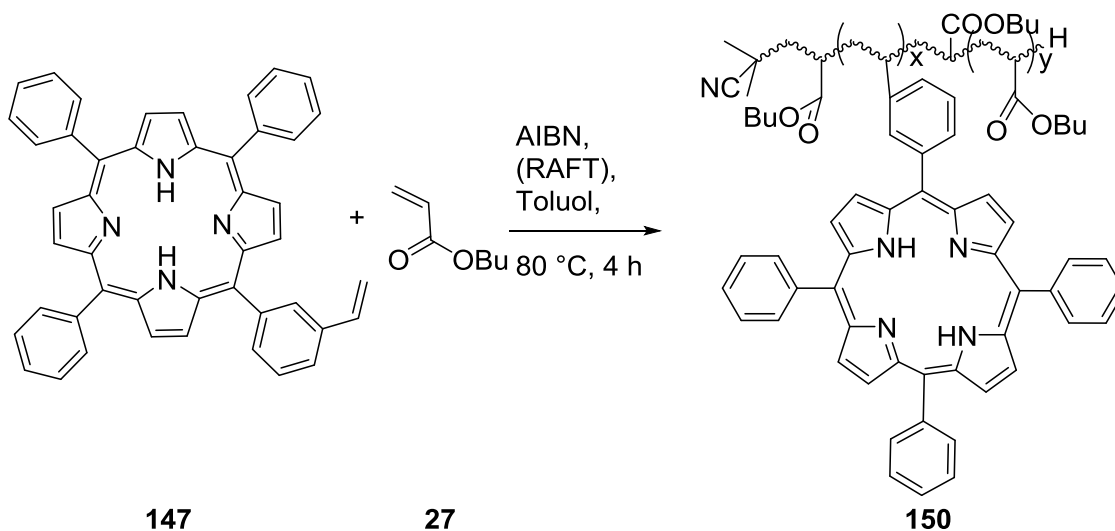


Raman: $\tilde{\nu}$ = 281, 346, 412, 522, 622, 742, 828, 925, 1013, 1132, 1249, 1469, 1580, 1671, 1974, 2051, 2170, 2198, 2290, 2310, 2398, 2552, 2685, 2944, 3172, 3218, 3246, 3260, 3285, 3383, 3401, 3520, 3685, 3706 cm^{-1} .

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 405, 418, 432, 466, 492, 504, 528, 558, 656, 682, 738, 750, 802, 842, 942, 1020, 1064, 1116, 1159, 1221, 1242, 1340, 1451, 1538, 1632, 1729, 2874, 2933, 2958 cm^{-1} .

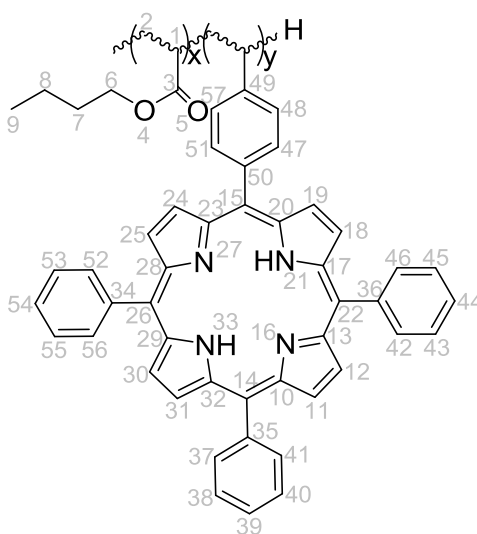
6.6.4 Herstellung von Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co-*n*-butylacrylat) (**150**)

Das Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co-*n*-butylacrylat) (**150**) wird nach dem allgemeinen Polymerisationsverfahren 6.6.1 hergestellt (Schema 84).



Schema 84: Darstellung des Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co-*n*-butylacrylat) (**150**) aus *n*-Butylacrylat (**27**) und 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin (**147**) mit Hilfe von AIBN (**157**).

Es werden die in Tabelle 12 aufgelisteten Chemikalien und Mengen verwendet. Das weiche Polymer hat eine rot-violette Farbe.



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 401, 422, 427, 432, 438, 701, 736, 801, 839, 942, 936, 1026, 1063, 1116, 1159, 1257, 1450, 1730, 2930, 2958 cm^{-1} .

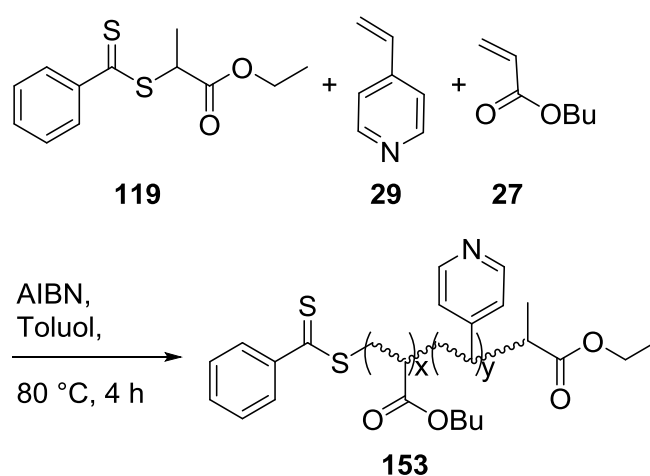
GPC (PS): M_n = 18500 g/mol, M_w = 37500 g/mol, PD = 2.2.

UV/VIS (CHCl_3): δ = 204, 210, 214, 227, 232, 239, 329, 419, 517, 551, 593, 650 nm.

UV/VIS (THF): δ = 230, 320, 371, 418, 514, 548, 594, 651 nm.

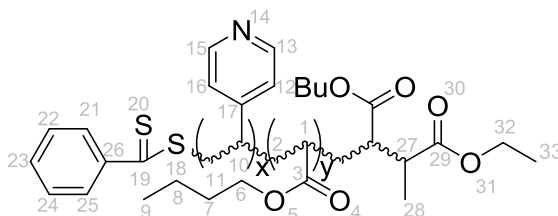
6.6.5 Herstellung von Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (**153**)

Die Darstellung erfolgt nach dem Allgemeinen Polymerisationsverfahren 6.6.1 (Schema 85).



Schema 85: Polymerisation vom RAFT-Reagenz **119** mit *n*-Butylacrylat (**27**) und 4-Vinylpyridin (**29**).

Es werden die in Tabelle 13 aufgelisteten Chemikalien und Mengen verwendet. Das entstandene weiche Polymer hat eine rote Farbe.



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 638, 648, 690, 737, 761, 839, 941, 1025, 1063, 1117, 1159, 1242, 1378, 1378, 1393, 1418, 1448, 1652, 1668, 1684, 1729, 2933, 2958 cm^{-1}

UV/VIS (CHCl_3): δ = 242, 300, 495 nm.

GPC (PS): M_n = 4600 g/mol, M_w = 5800 g/mol, PD = 1.26.

6.7 Metallierung

6.7.1 Allgemeine Chelatisierungsvorschrift

Die Chelatisierung mit Zink-Ionen erfolgt in Anlehnung der Vorschrift von Rothmund und Menotti ^[54]. 1 Äquiv. Porphyrin wird mit 2 Äquiv. Chlorid oder 1.5 Äquiv. Acetat des Metallionens in 50 mL organischem Lösungsmittel gelöst. Die Reaktionslösung wird für 1, 2 oder 4 Stunden auf 40, 65 oder 100 °C erhitzt.

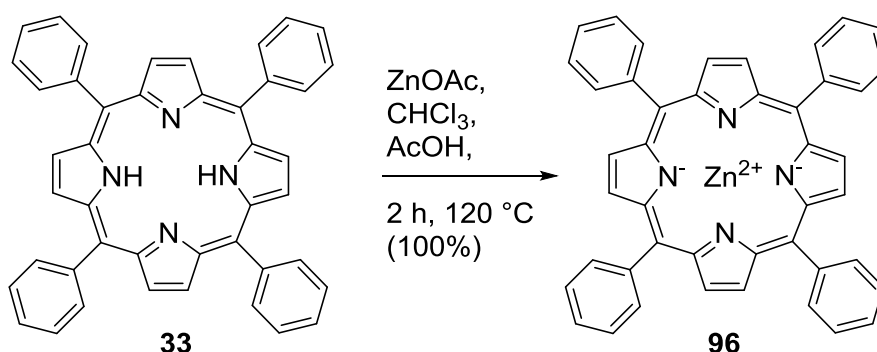
Nach der Reaktion wird das Lösungsmittel durch Vakuumdestillation entfernt. Der Rückstand wird in 50 mL Dichlormethan gelöst, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Der Porphyrin-Chelat wird bei Verunreinigung chromatographisch (1:1-Dichlormethan-Hexan-Eluentengemisch, $R_f = 0.4$) gereinigt.

Die Bestimmung der Umsetzung erfolgt durch Vergleich der Verschiebung des Signals der Pyrrol-Wasserstoffe bei 8.84 ppm und Abnahme des Integrals der Stickstoff-Wasserstoffatome bei -2.78 ppm im ^1H -NMR-Spektrum.

Es ist kein Massenspektrum von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (**96**), 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(II) (**158**), 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-magnesium(II) (**159**) gemessen worden, weil es bei einer Vorprüfung mit Häm (**32**) zu einer Interaktion mit dem Spektrometer gekommen ist, welche die Kalibrierung verändert hatte.

6.7.2 Darstellung von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (**96**)

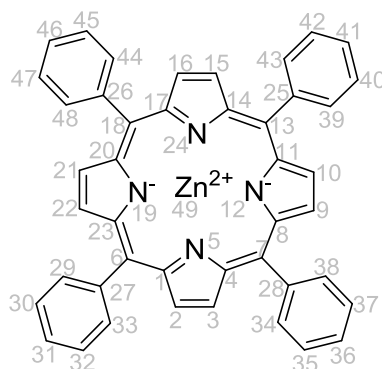
Die Chelatisierung erfolgt nach der Allgemeinen Chelatisierungsvorschrift 6.7.1 (Schema 86). Verwendet werden die in Tabelle 14 angegebenen Chemikalien und Reaktionsbedingungen. Es werden 0.11 g (100%) an violetten Kristallen hergestellt.



Schema 86: Insertion von einem Zink(II)-Ion in ein 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**).

Tabelle 14: Eingesetzte Mengen und Ausbeuten der Insertion von einem Zink-Ion in ein 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**).

Reaktion	TPPZn 4 (96)	TPPZn 1 (96)	TPPZn 10 (96)	TPPZn 9 (96)	TPPZn 6 (96)	TPPZn 8 (96)	TPPZn 11 (96)
Temp.	RT	120 °C	65 °C	65 °C	40 °C	65 °C	40 °C
Zeit	4 h	1 h	4 h	4 h	4 h	2 h	4 h
TPP (33)	0.10 g (0.17 mmol)						
ZnCl ₂ (191)				0.046 g (0.34 mmol)			
ZnOAc (192)	0.05 g (0.23 mmol)					0.05 g (0.23 mmol)	
AcOH		40 mL				40 mL	
THF				50 mL		10 mL	
CHCl ₃		10 mL					
η	0.10 g (0%)	0.11 g (100%)	0.11 g (99%)	0.11 g (99%)	0.11 g (99%)	0.11 g (96%)	0.11 g (98%)



¹H-NMR (600 MHz, Chloroform-d) δ = 7.68 - 7.83 (m, 12 H, C30-H - C32-H, C35-H - C37-H, C40-H - C42-H, C45-H - C47-H), 8.14 - 8.30 (m, 8 H, C29-H, C33-H, C34-H, C38-H, C39-H, C43-H, C44-H, C48-H), 8.95 (s, 8 H, C2-H, C3-H, C9-H, C10-H, C15-H, C16-H, C21-H, C22-H) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, Chloroform-d): δ = 121.17 (C_{quart}, 4 C, C6, C7, C13, C18), 126.55 (+, 8 C, C30, C32, C35, C37, C40, C42, C45, C47) 127.49 (+, 4 C, C31, C36, C41, C46), 132.00 (+, 8 C, C2, C3, C9, C10, C15, C16, C21, C22), 134.43 (+, 8 C, C29,

C33, C34, C38, C39, C43, C44, C48), 142.81 (C_{quart} : 4 C, C25, C26, C27, C28), 150.24 (C_{quart} , 8 C, C1, C4, C8, C11, C14, C17, C20, C23) ppm.

^{15}N -NMR (61 MHz, Chloroform- d): δ = -177.46 (s, 4 N, N5, N12, N19, N24) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 400, 406, 413, 425, 435, 447, 452, 456, 462, 465, 470, 475, 478, 485, 490, 493, 496, 505, 512, 523, 528, 533, 538, 543, 568, 598, 621, 639, 656, 696, 704, 714, 732, 747, 761, 787, 795, 832, 850, 926, 953, 965, 991, 1000, 1034, 1069, 1157, 1175, 1203, 1262, 1310, 1338, 1409, 1440, 1472, 1484, 1524, 1549, 1558, 1572, 1592, 3019, 3054 cm^{-1} .

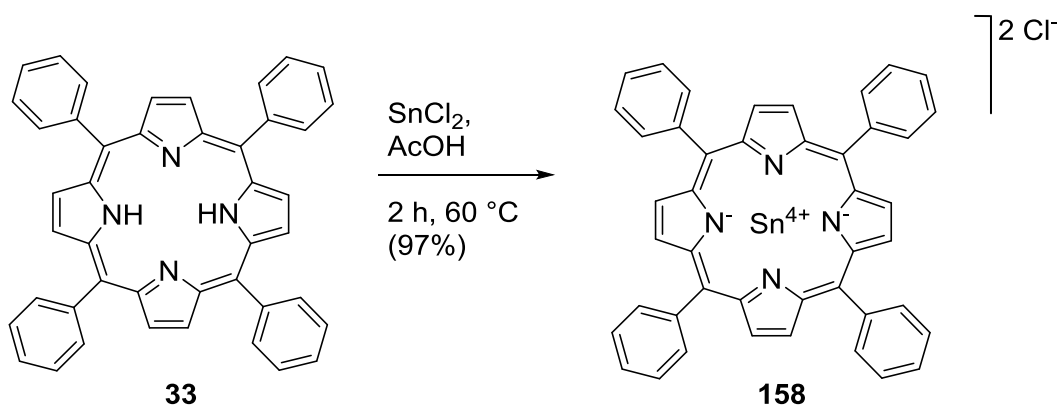
UV/VIS (CHCl_3): δ = 203, 243, 311, 341, 371, 422, 552, 593, 684 nm.

UV/VIS (THF): δ = 208, 233, 290, 367, 422, 514, 554, 596, 648 nm.

UV/VIS (Toluol): δ = 236, 282, 419, 514, 548, 594, 652 nm.

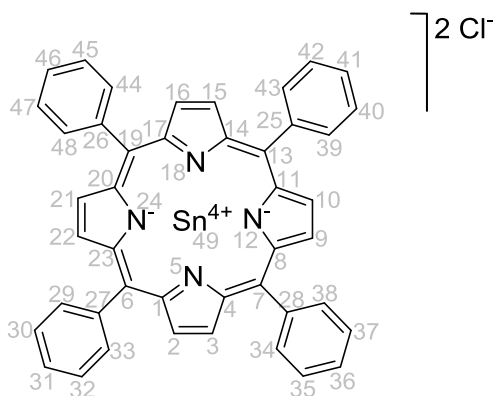
6.7.3 Darstellung von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin-zinn(II) (**158**)

Die Darstellung vom Zinn(II)-Porphyrin-Komplex **158** erfolgt nach der Allgemeinen Chelatisierungsvorschrift 6.7.1 (Schema 87).



Schema 87: Insertion von einem Zinn(II)-Ion in ein 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**).

Verwendet werden 0.10 g (0.17 mmol) Porphyrin **33**, 46 mg (0.34 mmol) Zinn(II)chlorid (**193**), 50 mL Tetrahydrofuran, zwei unterschiedliche Reaktionstemperaturen (40 oder 65 °C) und eine Reaktionszeit von 4 Stunden. Das NMR-Spektrum zeigt nach 2 Stunden fast vollständigen Umsatz. Dieser beträgt bei 40 °C 95% und bei 60 °C 97% in Form von 0.11 g violetten Kristallen.



¹H-NMR (600 MHz, Chloroform-d): δ = 7.79 - 7.88 (m, 12 H, C30-*H* - C32-*H*, C35-*H* - C37-*H*, C40-*H* - C42-*H*, C45-*H* - C47-*H*), 8.30 - 8.34 (m, 8 H, C29-*H*, C33-*H*, C34-*H*, C38-*H*, C39-*H*, C43-*H*, C44-*H*, C48-*H*), 9.19 - 9.22 (m, 8 H, C2-*H*, C3-*H*, C9-*H*, C10-*H*, C15-*H*, C16-*H*, C21-*H*, C22-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, Chloroform-d): δ = 121.24 (C_{quart}, 4 C, C6, C7, C13, C19), 127.15 (+, 8 C, C30, C32, C35, C37, C40, C42, C45, C47), 128.61 (+, 4 C, C31, C36, C41, C46), 132.74 (+, 8 C, C2, C3, C9, C10, C15, C16, C21, C22), 134.96 (+, 8 C, C29, C33, C34, C38, C39, C43, C44, C48), 140.64 (+, 4 C, C25, C26, C27, C28), 146.41 (C_{quart}, 8 C, C1, C4, C8, C11, C14, C17, C20, C23) ppm.

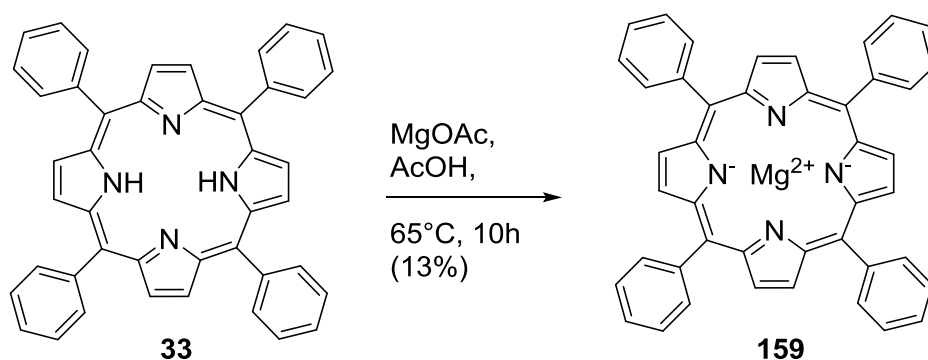
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 403, 415, 434, 524, 561, 607, 612, 659, 702, 716, 746, 800, 833, 1001, 1016, 1022, 1068, 1101, 1173, 1234, 1259, 1300, 1344, 1386, 1439, 1471, 1557, 1595, 1833, 1888, 1958, 2887, 2981, 3037 cm⁻¹.

UV/VIS (CHCl₃): δ = 203, 244, 311, 422, 552, 593, 619, 684 nm.

UV/VIS (THF): δ = 244, 333, 405, 427, 522, 563, 602, 628 nm.

6.7.4 Darstellung von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-magnesium(II) (159)

5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-magnesium(II) (**159**) wird nach der Allgemeine Chelatisierungsvorschrift 6.7.1 und einer Vorschrift, analog zu Rothmund ^[54], hergestellt (Schema 88).

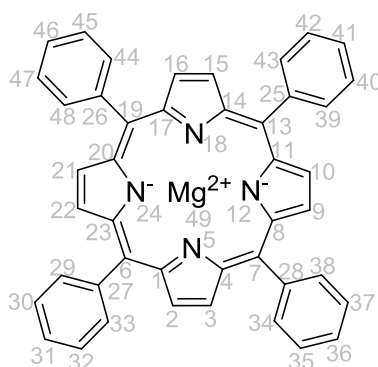


Schema 88: Insertion von einem Magnesium(II)-Ion in ein 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**).

Für die Allgemeine Vorschrift werden 0.10 g (0.17 mmol) Porphyrin (**33**), 48 mg (0.34 mmol) Magnesium(II)acetat (**194**), 40 mL Essigsäure, 65 °C Reaktionstemperatur und 2 Stunden Reaktionszeit verwendet. Weil das gewünschte Ergebnis nicht erreicht wird, wird die Darstellung bei 10 Stunden Reaktionszeit wiederholt.

In einer weiteren Reaktion werden die Reaktionsbedingungen geändert. In diesem Fall werden 0.10 g (0.17 mmol) Tetraphenylporphyrin (**33**), 0.13 g (0.09 mmol) Magnesium(II)acetat (**194**) und 0.38 g (6.7 mmol) Kaliumhydroxid in 1.4 mL trockenem Pyridin (**22**) und 1.4 mL trockenem Methanol gelöst. Dieses Reaktionsgemisch wird 10 Stunden bei Rückfluss gerührt.

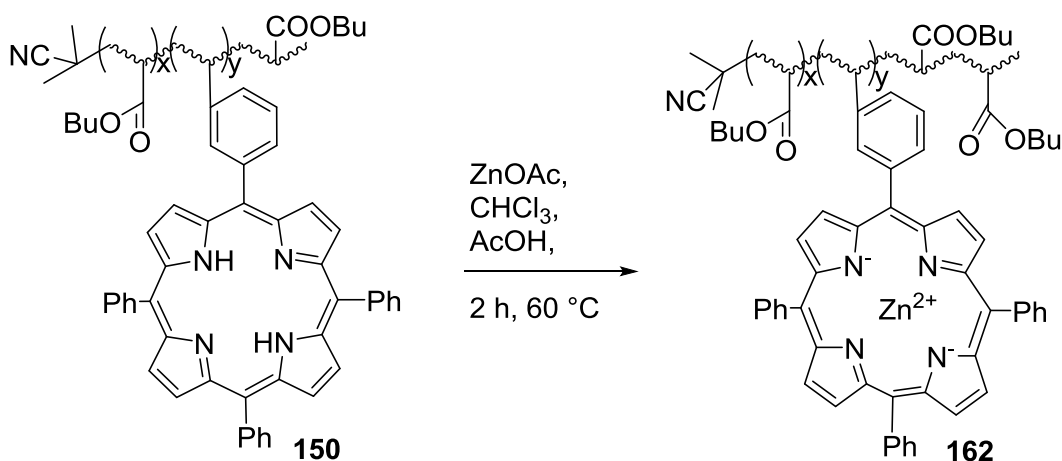
Im Anschluss an die Reaktion wird das Lösungsmittel abdestilliert, das überschüssige Salz ausgewaschen, das Produkt über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Es ist zu einer kleinen Abnahme des Integrals der pyrrolischen Protonen bei -2.77 ppm gekommen. Veränderte Verschiebungen sind laut Abedian und Dehghani ^[274] nicht zu erwarten. In beiden Fällen konnte nur eine teilweise Umsetzung erreicht werden. Nach den Integralen im NMR-Spektrum ist von einem Umsatz von 13% nach der Standardmethode bzw. 16% in der basischen Umsetzung auszugehen.



Infolge der instabilen Metallierung konnte das Produkt nicht von dem Edukt abgetrennt werden.

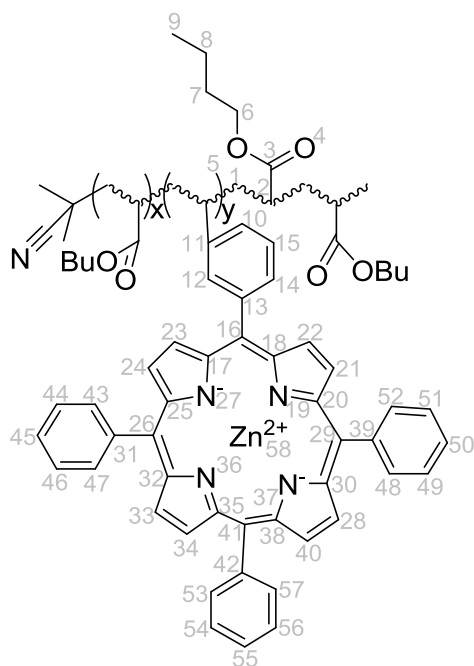
6.7.5 Darstellung von Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**)

Die Komplexierung mit Zinkionen erfolgt analog zur Darstellung von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (**96**) (Schema 89) anhand der Allgemeinen Chelatisierungsvorschrift 6.7.1.



Schema 89: Insertion von einem Zink(II)-Ion aus Zinkacetat (**192**) in ein Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co-*n*-butylacrylat) (**150**).

Es werden 0.10 g Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co-*n*-butylacrylat) (**150**), 0.05 g (0.23 mmol) Zink(II)acetat (**192**), 40 mL Essigsäure und 10 mL Chloroform verwendet. Nach 4 Stunden Reaktionszeit bei 65 °C wird ein violettes Polymer hergestellt.



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 436, 511, 700, 737, 749, 761, 801, 840, 962, 1022, 1063, 1096, 1116, 1160, 1257, 1378, 1394, 1451, 1652, 1730, 2873, 2930, 2958 cm^{-1} .

UV/VIS (CHCl_3): δ = 241, 331, 429, 522, 562, 604, 628 nm.

UV/VIS (THF): δ = 229, 319, 424, 556, 596, 622 nm.

GPC (PS): M_n = 19600 g/mol, M_w = 31750 g/mol, PD = 1.62.

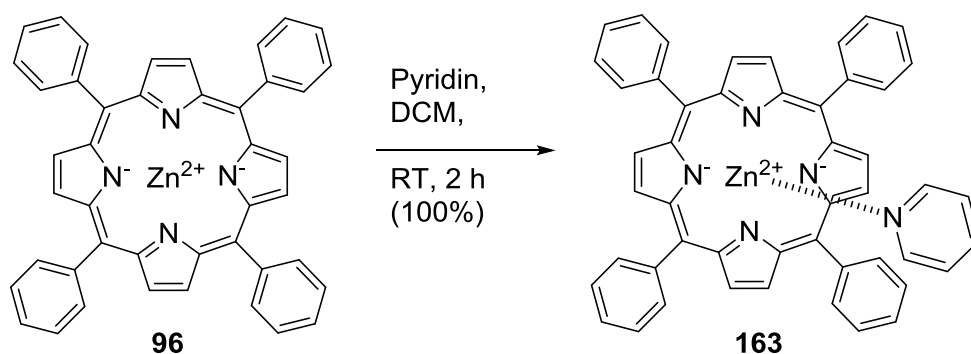
6.8 Komplexierung mit Pyridin (22)

6.8.1 Allgemeine Komplexierungsvorschrift

Unter Stickstoffatmosphäre werden in einem Kolben 1 Äquiv. Tetraphenylporphyrinmetall-Komplex **96** oder **158** mit 1 Äquiv. trockenem Pyridin (**22**) in 10 mL trockenem Dichlormethan zwei Stunden bei 40 °C gerührt. Anschließend werden das Lösungsmittel und überschüssiges Pyridin (**22**) bei 60°C und Vakuum entfernt.

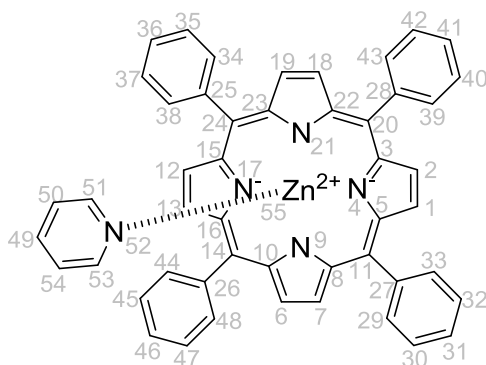
6.8.2 Darstellung von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Pyridin-Komplex (**163**)

Die Komplexierung erfolgt nach der Allgemeinen Vorschrift 6.8.1 (Schema 90).



Schema 90: Die Komplexierung von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (**96**) mit einem Pyridin (**22**).

0.05 g (0.07 mmol) 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (**96**) wird mit 0.06 g (0.7 mmol) trockenem Pyridin (**22**) in 10 mL trockenem Dichlormethan zwei Stunden gerührt. Es werden 0,5 g (100%) eines violetten, kristallinen Feststoffes erhalten.



$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, Chloroform- d): δ = 3.72 (br s, 2 H, C51- H , C53- H), 5.62 (br s, 2 H, C50- H , C54- H), 6.37 - 6.39 (m, 1 H, C49- H), 7.66 - 7.70 (m, 12 H, C30- H - C32- H , C35- H - C37- H , C40- H - C42- H , C45- H - C47- H), 8.15 - 8.24 (m, 8 H, C29- H , C33- H , C34- H , C38- H , C39- H , C43- H , C44- H , C48- H), 8.81 - 8.91 (m, 8 H, C1- H , C2- H , C6- H , C7- H , C12- H , C13- H , C18- H , C19- H) ppm.

$^{15}\text{N-NMR}$ (61 MHz, Chloroform- d): δ = -175.88 (s, 1 N) ppm.

IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 424, 434, 444, 462, 470, 490, 512, 517, 525, 561, 573, 659, 701, 716, 746, 788, 864, 966, 1009, 1068, 1174, 1207, 1258, 1344, 1400, 1440, 1500, 1526, 1556, 1594, 2855, 2963, 2981 cm^{-1} .

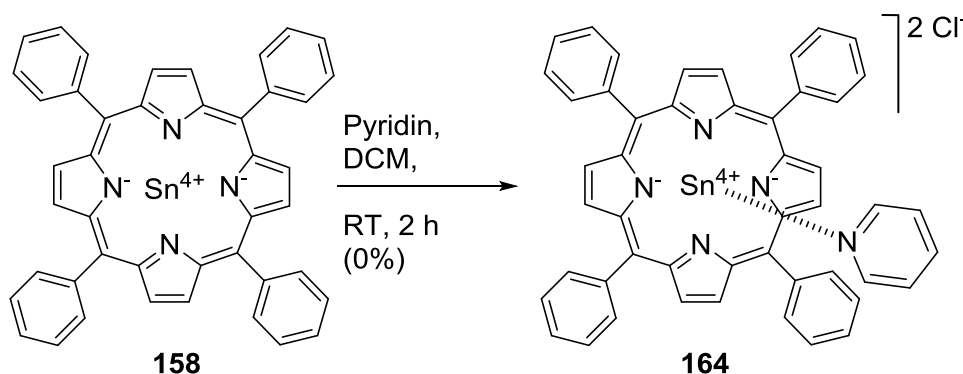
UV/VIS (CHCl_3): δ = 315, 368, 422, 554, 594, 684 nm.

UV/VIS (THF): δ = 207, 230, 292, 422, 514, 554, 595, 649 nm.

UV/VIS (Toluol): δ = 230, 282, 341, 423, 549, 588, 685 nm.

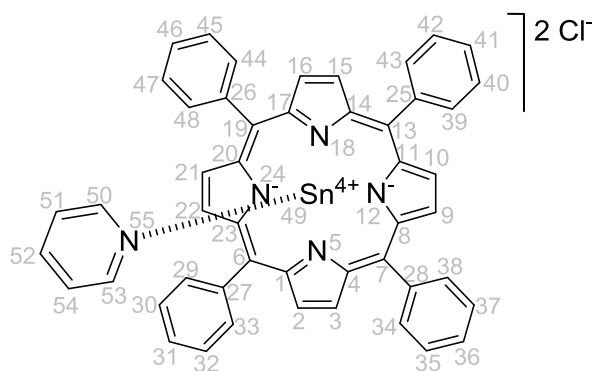
6.8.3 Darstellung von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin-21,23-zinn(II)-Pyridin-Komplex (164)

0.05 g (0.07 mmol) 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(II)-Pyridin-Komplex (164) werden nach der Allgemeinen Vorschrift 6.8.1 hergestellt (Schema 91).



Schema 91: Die Komplexierung eines 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(II)s (**158**) mit einem Pyridin (**22**).

Als Lösungsmittel ist auch 5 mL Methanol verwendet worden. In beiden Fällen konnten keine Veränderung gegenüber dem 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(II) (**158**) festgestellt werden.



¹H-NMR (600 MHz, Chloroform-d): δ = 7.67 - 7.89 (m, 12 H, C30-*H* - C32-*H*, C35-*H* - C37-*H*, C40-*H* - C42-*H*, C45-*H* - C47-*H*), 8.32 (d, J = 6.8 Hz, 8 H, C29-*H*, C33-*H*, C34-*H*, C38-*H*, C39-*H*, C43-*H*, C44-*H*, C48-*H*), 9.16 - 9.25 (m, 8 H, C2-*H*, C3-*H*, C9-*H*, C10-*H*, C15-*H*, C16-*H*, C21-*H*, C22-*H*) ppm.

¹³C-NMR (150 MHz, Chloroform-d): δ = 121.26 (C_{quart}, 4 C, C6, C7, C13, C19) 127.15 (+, 8 C, C30, C32, C35, C37, C40, C42, C45, C47) 127.15 (+, 4 C, C31, C36, C41, C46) 132.74 (+, 8 C, C2, C3, C9, C10, C15, C16, C21, C22) 134.96 (+, 8 C, C29, C33, C34, C38, C39, C43, C44, C48) 140.64 (C_{quart}, 4 C, C25, C26, C27, C28) 146.41 (C_{quart}, 8 C, C1, C4, C8, C11, C14, C17, C20, C23) ppm.

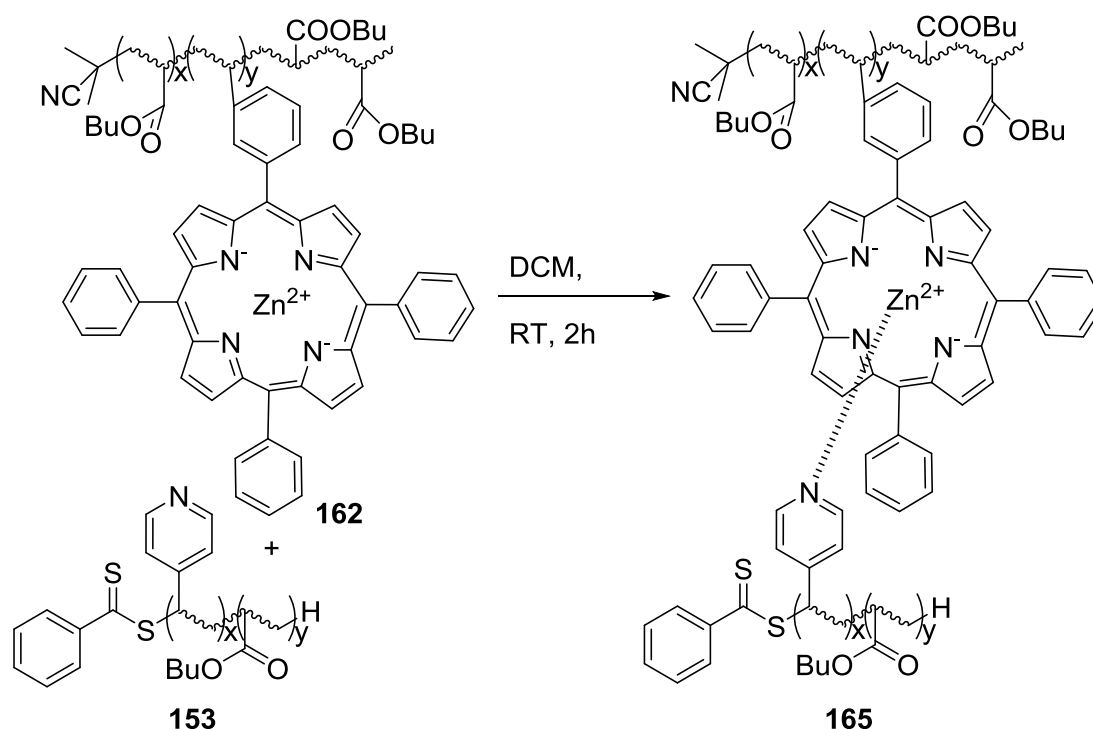
IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 413, 422, 427, 434, 512, 525, 545, 555, 562, 575, 580, 586, 591, 596, 605, 613, 620, 626, 641, 658, 701, 716, 746, 800, 906, 918, 965, 977, 990, 1000, 1015, 1023, 1068, 1158, 1174, 1207, 1345, 1439, 1471, 1556, 1594, 1674, 2923, 3021, 3037, 3103 cm⁻¹.

UV/VIS (CHCl₃): δ = 244, 311, 422, 552, 593, 619, 684 nm.

UV/VIS (THF): δ = 245, 325, 406, 427, 521, 563, 602, 628 nm.

6.8.4 Darstellung von Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)-Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)-Komplex (165)

Die Komplexierung vom Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**) erfolgt in Anlehnung an die Allgemeine Vorschrift 6.8.1 (Schema 92).

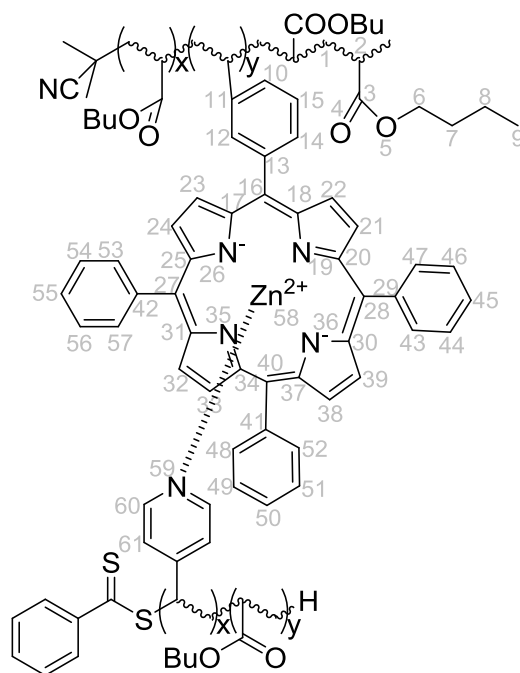


Schema 92: Die Komplexierung eines Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**) mit einem Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (**153**).

Die Durchführung entspricht weitestgehend der Allgemeinen Vorschrift. Allerdings werden die aufgeführten Polymere (Tabelle 12) anstelle von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (**96**) und Pyridin (**22**) verwendet.

Tabelle 15: Verwendete Chemikalien beim Komplexieren der Polymere.

	P(VinTPP-Zn-co-BuA) + P(4-VP-co-BuA) (165) 1:1	P(VinTPP-Zn-co-BuA) + P(4-VP-co-BuA) (165) 1:5	P(VinTPP-Zn-co-BuA) + P(4-VP-co-BuA) (165) 1:10
P(VinTPP-Zn-co-BuA) (150)	0.05 g	0.05 g	0.05 g
P(4-VP-co-BuA) (153)	0.05 g	0.25 g (0.23 mmol)	0.50 g
CHCl ₃	10 mL (124 mmol)	10 mL (124 mmol)	10 mL (124 mmol)
η	0.10 g (>99%)	0.30 g (>99%)	0.55 g (>99%)



IR (ATR): $\tilde{\nu}$ = 439, 510, 739, 739, 844, 937, 993, 1035, 1066, 1114, 1160, 1243, 1340, 1366, 1457, 1652, 1729, 1775, 2874, 2934, 2959 cm^{-1} .

UV/VIS (CHCl_3): δ = 204, 210, 216, 219, 223, 226, 231, 239, 305, 420, 517, 555, 601, 645 nm.

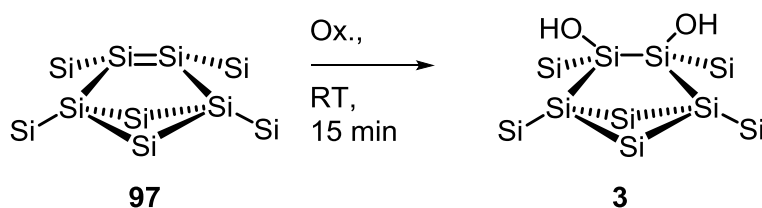
UV/VIS (THF): δ = 227, 325, 418, 514, 551, 598, 650 nm.

GPC: M_n = 5 300 g/mol, M_w = 7 550 g/mol, PD = 1.42 bei einem 1:1 und 1:5 Verhältnis zwischen Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (**162**) und Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (**153**) und M_n = 5 000 g/mol, M_w = 6 500 g/mol, PD = 1.30 bei einem 1:10 Verhältnis (Tabelle 5).

6.9 Anbindung auf Siliciumwafern

6.9.1 Aktivierung des Siliciumwafers

Vor dem Aufbringen des für die Polymerisation notwendigen RAFT-Silans **122** oder Initiators **28** wird die Oberfläche des Siliciumwafers (**97**) aktiviert (Schema 93). Dafür wird er 15 Minuten in eine Carosche Säurelösung getaucht, anschließend mit dest. Wasser und Dichlormethan abgespült und getrocknet. Auf der Oberfläche des Siliciumwafers **3** sind nach der Oxidation Silanol-Gruppen vorhanden.



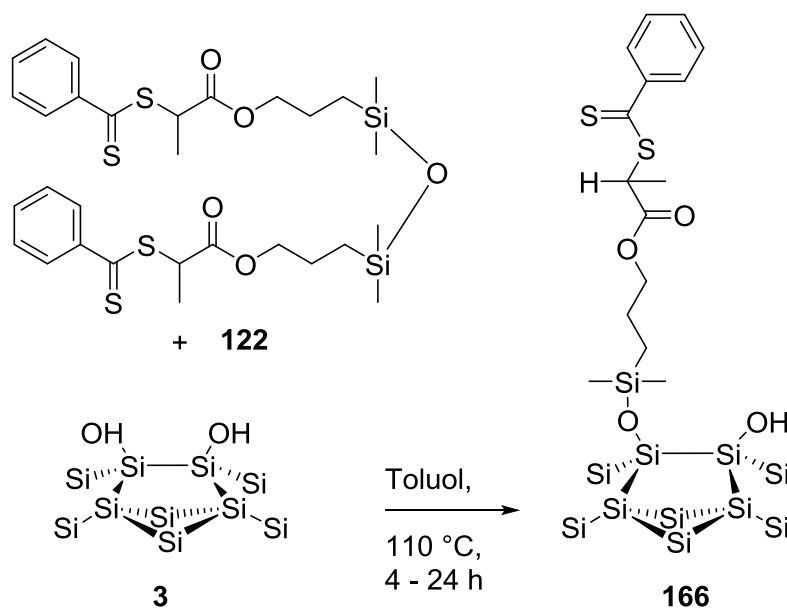
Schema 93: Oxidation der Siliciumoberfläche.

Die IR-Spektren konnten auf Grund ihrer schlechten Qualität, hervorgerufen durch die geringe Schichtdicke von wenigen μm auf der Oberfläche, nicht ausgewertet werden. Die Bilder von der Oberfläche zeigen, dass diese Schicht auch nur teilweise vorhanden ist. Nur bei den beschichteten Flecken zeigen sich im IR-Spektrum zusätzliche Signale zu den bereits vom Silicium bekannten.

XPS: (norm. Massen%) = C = 14.3%, O = 33.1%, N = 0 %, Si = 51.1%, F = 1.6%.

6.9.2 Anbindung von 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (**122**)

Die Anbindung des RAFT-Reagenzes **122** an dem Siliciumchip **166** erfolgt durch Aktivierung bei höheren Temperaturen (Schema 94).



Schema 94: Anbindung des RAFT-Silans **122** an die aktivierte Siliciumoberfläche **3**.

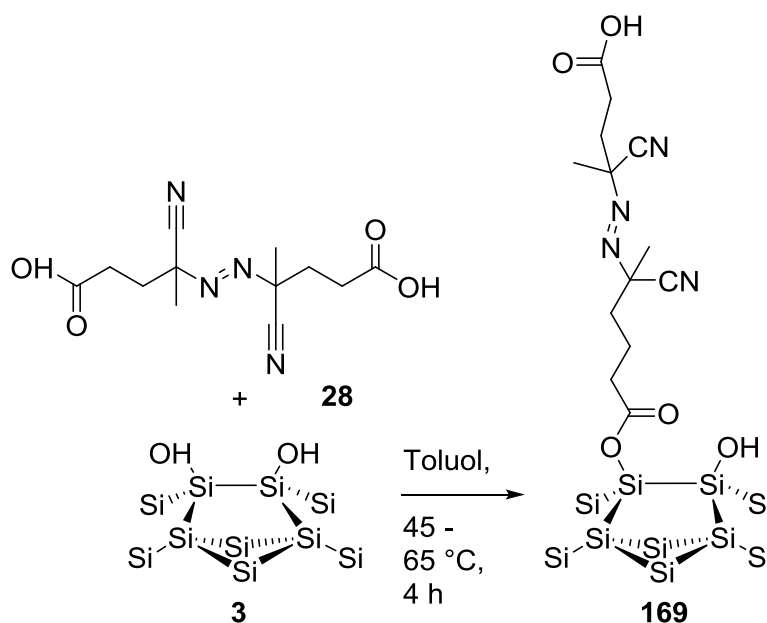
Der aktivierte Siliciumwafer **3** wird mit dem in Toluol gelösten RAFT-Silan **122** (Tabelle 16) in eine Ampulle gegeben und fünf Minuten mit Stickstoff begast. Anschließend wird die Ampulle für bestimmte Zeiten unter Stickstoffatmosphäre auf 110 °C erhitzt und anschließend in einem Eisbad abgekühlt. Der behandelte Siliciumwafer wird zweimal mit Dichlormethan abgewaschen und im Stickstoffstrom getrocknet.

Tabelle 16: Anbindung 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (**122**) an den aktivierten Siliciumwafer **3** in Toluol.

	RAFT 4h (166)	RAFT 8h (166)	RAFT 12h (166)	RAFT 24h (166)
Reaktionsdauer	4 h	8 h	12 h	24 h
Temperatur	110 °C	110 °C	110 °C	110 °C
RAFT-Silan 122	17 mg (0.07 mmol)	17 mg (0.07 mmol)	17 mg (0.07 mmol)	17 mg (0.07 mmol)
Toluol	1.74 g (18.9 mmol)	1.74 g (18.9 mmol)	1.74 g (18.9 mmol)	1.74 g (18.9 mmol)
XPS [norm. Massen%]			C = 18.3%, O = 39.2%, Si = 38.1%, F = 2.2%, Na = 2.2%.	

6.9.3 Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (28)

Für die Anbindung des Initiators 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**) auf die Oberfläche des Siliciumwafers **169** wird eine Allgemeinen Vorschrift entwickelt (Schema 95).



Schema 95: Anbindung des Initiators 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**) an die aktivierte Siliciumoberfläche (**3**).

Tabelle 17: Anbindung der 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**) an den aktivierten Siliciumwafer **3** in Toluol.

	V-AIBN T45 (169)	V-AIBN T55 (169)	V-AIBN T65 (169)
Zeit	4 h	4 h	4 h
Temp.	45 °C	55 °C	65 °C
V-AIBN (28)	14 mg (0.07 mmol)	14 mg (0.07 mmol)	14 mg (0.07 mmol)
Toluol	1.74 g (18.9 mmol)	1.74 g (18.9 mmol)	1.74 g (18.9 mmol)
XPS [norm. Massen%]			C = 29.5%, O = 34.5%, N = 0%, Si = 36.0%, Na = 0%

In einer evakuierten und mit Stickstoff gespülten Ampulle wird 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**) in Toluol (Tabelle 17) oder Tetrahydrofuran (Tabelle 18) gelöst oder

suspendiert und zusammen mit dem aktivierten Siliciumwafer **3** für vier Stunden erwärmt. Nach der Reaktion wird der Siliciumwafer **169** aus der Ampulle entfernt und zweimal mit Dichlormethan gewaschen und getrocknet.

Tabelle 18: Anbindung der 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**) an den aktivierten Siliciumwafer **3** in Tetrahydrofuran.

	V-AIBN 45 (169)	V-AIBN 55 (169)	V-AIBN 65 (169)
Zeit	4 h	4 h	4 h
Temp.	45 °C	55 °C	65 °C
V-AIBN	14 mg (0.07 mmol)	14 mg (0.07 mmol)	14 mg (0.07 mmol)
THF	1.78 g (18.9 mmol)	1.78 g (18.9 mmol)	1.78 g (18.9 mmol)
XPS [norm. Massen%]		C = 42.3%, O = 29.2%, N = 4.3%, Si = 21.6%, Na = 2.6%.	C = 32.4%, O = 28.9%, N = 0%, Si = 38.7%, Na = 0%.

IR (RAIRS) $\tilde{\nu}$ = 378, 391, 513, 567, 611, 687, 739, 818, 887, 1107, 1300, 1448, 1713 cm^{-1} .

Die geringe Schichtdicke von wenigen μm auf der Oberfläche begrenzte die Qualität der IR- und Raman-Spektren. Die Bilder von der Oberfläche zeigten, dass diese Schicht auch nur teilweise auf der Oberfläche vorhanden ist. Nur bei den beschichteten Stellen auf der Oberfläche des Siliciumwafers **169** sind im IR- und Raman-Spektrum zusätzliche Signale zu den bereits vom Silicium bekannten vorhanden. Ein Vergleich mit der nicht angebundenen 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (**28**) zeigt eine Übereinstimmung.

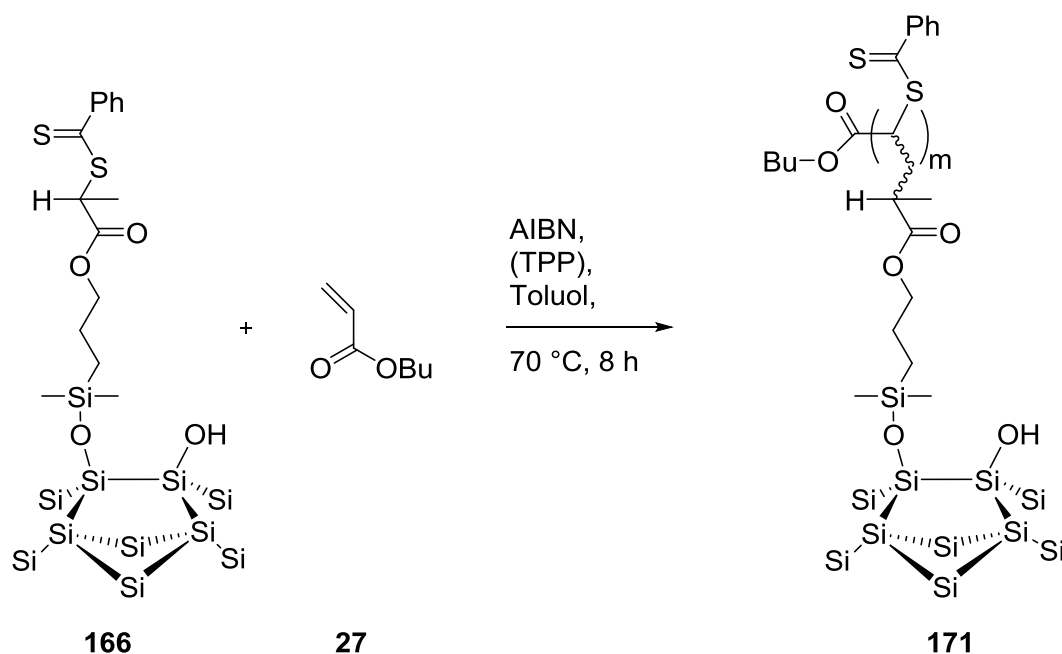
6.10 Polymerisation auf der Silicium-Oberfläche

6.10.1 Allgemeine Polymerisationsvorschrift auf einem Siliciumwafer

Die Polymerisation mit auf Siliciumwafern angebundenem RAFT-Reagenz **166** oder Initiator **169** erfolgt nach der im Kapitel 6.6 angewendeten Allgemeinen Polymerisationsvorschrift (Tabelle 12 und Tabelle 13). Entsprechend werden bei den Polymerisationen AIBN (**157**), *n*-Butylacrylat (**27**), 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**), 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**147**) und Toluol in einer Ampulle abgewogen und in einem Stickstoffstrom über fünf Minuten begast. Ein Siliciumwafer mit angebundenem RAFT-Reagenz **166** oder Initiator **169** wird hinzugefügt und noch einmal für fünf Minuten begast. Die Ampulle wird in den vorgeheizten HEIDOLPH „Synthesis 1“ eingesetzt und für die Polymerisationszeit von acht Stunden bei 70 °C von diesem in einer Stickstoffatmosphäre geschüttelt. Nach dieser Zeit werden die Ampullen in einem Eisbad abgeschreckt. Der Chip wird aus der Lösung herausgenommen, dreimal mit Dichlormethan abgespült und im Stickstoff-Strom getrocknet.

6.10.2 Polymerisation mit angebundenem RAFT-Silan

Zwei Siliciumwafer **166** (RAFT 12h, Tabelle 16) werden weiter modifiziert (Schema 96). Die Polymerisation auf den Siliciumwafer **166** wird nach der Allgemeinen Herstellungsweise 6.10.1 in Toluol (Tabelle 19) durchgeführt (Schema 96).



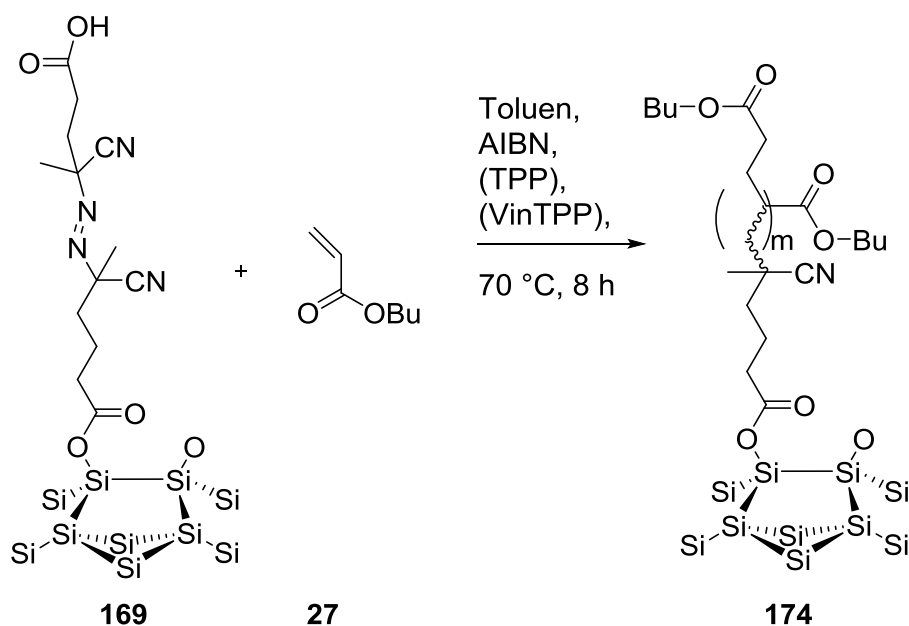
Schema 96: Polymerisation von angebundenem 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (**122**) mit *n*-Butylacrylat (**27**) in Toluol.

Tabelle 19: Polymerisation von angebunden 1,3-Di(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)-carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan mit *n*-Butylacrylat (**27**) und 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**) in Toluol.

	RAFT+BuA 70 °C Toluol (171)	RAFT+BuA+TPP 70 °C Toluol (172)
Ausgangsschritt	RAFT 12h	
Temp.	70 °C	
BuA (27)	10 mL (70 mmol)	1.00 g (7.8 mmol)
AIBN (157)	0.10 g (0,6 mmol)	0,011 g (0,07 mmol)
TPP (33)	0.05 g (0.07 mmol)	
Toluol	4.35 g (47.2 mmol)	
XPS	C = 50.8%, O = 27.7%,	C = 40.0%, O = 36.3%,
[norm. Massen%]	N = 0%, Si = 21.5%, Na = 0%	N = 0%, Si = 20.6%, Na = 0.8%

6.10.3 Polymerisation mit angebundener 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure

Es sind mehrere Siliciumwafer **169** mit angebundener 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure in einer Polymerisation modifiziert worden (Schema 97). Die Polymerisationen werden nach der Allgemeinen Polymerisationsvorschrift 6.10.1 bei verschiedenen Temperaturen durchgeführt. Als Lösungsmittel werden Toluol (Tabelle 20) und *n*-Butylacrylat (**27**) (Tabelle 21) verwendet.



Schema 97: Polymerisation von angebundener 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure mit *n*-Butylacrylat (**27**) in Toluol.

Tabelle 20: Polymerisation von angebundener 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure mit *n*-Butylacrylat (**27**) und 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (**33**) in Toluol.

	V-AIBN+BuA 70 °C Toluol (174)	V-AIBN+BuA 80 °C Toluol (174)	V-AIBN+BuA 90 °C Toluol (174)	V-AIBN+BuA+TPP 70 °C Toluol (173)
Ausgangschip	V-AIBN 55	V-AIBN 55	V-AIBN 55	V-AIBN 55
Temp.	70 °C	80 °C	90 °C	70 °C
BuA (27)	1.00 g (7.8 mmol)			
TPP (33)				0,05 g (0.07 mmol)
Toluol	4.35 g (47.2 mmol)			
XPS		C = 39.1%,		
[norm.		O = 30.1%,		
Massen%]		N = 1.9%,		
		Si = 28.1%,		
		Na = 0.8%		

Tabelle 21: Polymerisation von angebundener 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure mit *n*-Butylacrylat (**27**) und 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-Triphenylporphyrin (**147**).

	V-AIBN+BuA 70 °C Bulk (174)	V-AIBN+BuA 80 °C Bulk (174)	V-AIBN+BuA+VinTPP 70 °C Bulk (170)
Ausgangship	V-AIBN 55	V-AIBN 55	V-AIBN T65
Temperatur	70 °C	90 °C	70 °C
BuA (27)	1.00 g (7.8 mmol)	1.00 g (7.8 mmol)	
VinTPP (147)			0.05 g (0.07 mmol)
XPS			C = 27.2%, O = 31.9%, N = 0%, Si = 37.7%, F = 3.2%
[norm. Massen%]			

7 Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle bei den vielen Leuten bedanken, die mir bei der Erstellung dieser Arbeit geholfen haben.

Der erste Dank geht dabei an Prof. Dr. Eike Hübner für die Überlassung des interessanten Themas, die Betreuung und die Hilfe während dessen Bearbeitung. Des weiteren danke ich Prof. Dr. Dieter Kaufmann für die Übernahme des Koreferates.

Dr. Jan Namyslo und den anderen Mitgliedern der NMR Abteilung danke ich für die vielen und machmal speziellen NMR-Messungen, die Überlassung der Institutskamera und, insbesondere Birgit Wawrzinek, für die Hilfe beim Aufnahmen der Bilder des Gecko-Klettverschlusses am Mikroskop.

Prof. Dr. Andreas Schmidt danke ich für die Erstellung der ESI-Messungen, Maike Weigert für die EI-Massenspektren und Dr. Gerald Dräger am Institut für Organische Chemie der Leibnitz Universität Hannover für die hochaufgelösten Massenspektren.

Ein weiterer Dank geht an Dr. Sebastian Dahle und Dr. Rene Gustus aus dem Institut für Energieforschung und physikalische Technologien für die Messung der XPS-Spektren und deren Auswertung samt Diskussion der Ergebnisse.

Karin Bode danke ich für die Aufnahme der vielen IR- und Raman-Spektren und die Aufnahme der Bilder von der Oberfläche des Siliciumwafers.

Ein Dank geht auch an Martina Heinz aus dem Institut für Technische Chemie für die GPC-Messungen und deren Auswertung.

Dr. Leif Steuernagel, Tamara Florian und Gabriella-Paula Brunotte und den Mitarbeitern des Institutes für Polymerwerkstoffe und Kunststofftechnik danke ich für die Überlassung der Siliciumwafer und die Diskussion über die Anbindung auf Silicium.

Ich danke Prof. Dr. Florian Stadler von der Universität Shenzhen für die Hinweise und Literatur zur Anbindung organischer Substrate auf Oberflächen.

Ein besonderer Dank geht an Dr. Christian Kaldun, Ana-Luiza Lücke, Karen Freytag, Sascha Wiechmann und Sandra Kaul für das Korrekturlesen dieser Arbeit.

Ich danke meinen Praktikanten für die Unterstützung bei den Synthesen.

Ich bedanke mich auch bei meinen ehemaligen Arbeitskollegen und den Institutsangehörigen für die Lebensweisheiten und die tolle Zeit.

Ein besonders großer Dank geht an meine Familie und Freunde.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) für die finanzielle Förderung im Rahmen des Projekts HU 1888/3-1.

8 Abkürzungsverzeichnis

$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
4-VinTPP	5-(4-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin
4-VP	4-Vinylpyridin
A	polymerspezifischer Parameter in der Stokes–Einstein-Gleichung
a.u.	willkürliche Einheiten (arbitrary units)
ABS	Acrylnitril-Butadien-Styrol-Polymere
AcOH	Essigsäure
AIBN	Azobisisobutyronitril
ATR	abgeschwächte Totalreflexion (attenuated total reflection)
ATRP	Atom Transfer Radical Polymerization
B, C	Parameter in der Hosemann-Schramek- Molmassenverteilung
BBO	Double Resonance Broad Band
ber.	berechnet
bzw.	beziehungsweise
BuA	<i>n</i> -Butylacrylat
Bulk	Substanzpolymerisation
C_{tr}	Transfer-Koeffizient
D	Diffusionskoeffizient
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en
DCM	Dichlormethan
DDQ	2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
DLαTGS	L-Alanin dotiertes deuteriertes Triglycinsulfat
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DOSY	Diffusions angeordneten Spektroskopie (diffusion-ordered-spectroscopy)
e_1	effektive Polarität des Kettenradikals mit einem Monomerradikal als reaktive Endgruppe
e_2	Polarität an der Doppelbindung des addierenden Monomers
EDC	1,2-Dichlorethan
EN	Elektronegativitätswert
Äquiv.	Äquivalent
ESI	Elektrosprayionisation
et al.	und andere (et alii)
FTIR	Fourier-Transformations-Infrarot
gef.	gefunden

h	Stunde
HACl	Hydroxylaminhydrochlorid
HOAc	Essigsäure
HOMO	höchstes besetztes Orbital (Highest Occupied Molecular Orbital)
HPLC	High-performance liquid chromatography
I	Initiatormolekül
I*	Radikal des Initiatormoleküls
k	Anzahl der Fraktionen in der Hosemann-Schramek-Molmassenverteilung
k	Boltzmann-Konstante
k_i	Geschwindigkeitskonstante des Initiatorzerfalls
KOAc	Kaliumacetat
k_p	Geschwindigkeitskonstante der Wachstumsreaktionen
k_R	Zusammenfassung der unterschiedlichen Geschwindigkeitskonstanten
k_t	Geschwindigkeitskonstante der Abbruchreaktion
LM	Lösungsmittel
LUMO	niedrigstes unbesetztes Orbital (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)
m	Masse
M	Molmasse
M	Monomermolekül
min	Minute
M*	Radikal des Monomermoleküls
m/z	Masse zu Ladungsverhältnis
MeOH	Methanol
MMA	Methylmethacrylat
M_n	zahlenmittlere Molmasse
MPLC	Medium pressure liquid chromatography
M_w	gewichtsmittlere Molmasse
M_z	zentrifugenmittlere Molmasse
n	Stoffmenge
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
NMP	Nitroxide Mediated Polymerization
NMR	Kernspinresonanz
Ox.	Oxidationsmittel
P	P-Wert
P	wachsende Polymerkette oder Polymer

<i>PD</i>	Polydispersität
Ph	Phenyl-Substituent
PMDTA	1,1,4,7,7-Pentamethyldiethylentriamin
PtL ₂	Platin-Katalysator
Py	Pyridin
Q	Q-Wert
RAFT	Reversible Addition-Fragmentation Chain Transfer
RAFT1	2-Methyl-2-(thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester
RAFT2	2-(Thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester
RAFT-Silan	1,3-Di(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan
RAIRS	Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektroskopie (reflection-absorption infrared spectroscopy)
RF	Rückfluss
<i>R_H</i>	Hydrodynamischer Radius
RT	Raumtemperatur
S	Sekunde
S	Styrol
S _N 2	bimolekulare Nucleophile Substitution
<i>T</i>	Temperatur
Temp.	Reaktionstemperatur
TFA	Trifluoressigsäure
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	Tetramethylethyldiamin
TPP	5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin
TXO	Triple Resonance Probe
<i>U</i>	Umsatz
UV	Ultraviolett
<i>V</i>	Volumen
V-AIBN	4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure
<i>v_{Br}</i>	Bruttopolymerisationsgeschwindigkeit
VinTPP	5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin
w (<i>M</i>)	Molmassenverteilung
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
Zeit	Reaktionszeit

α	polymerspezifischer Parameter in der Stokes–Einstein-Gleichung
δ	chemische Verschiebung
ΔG	Änderung der Gibbs-Energie
η	Ausbeute
η	Viskosität

9 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Ein aus Haken- und Flauschband bestehender Klettverschluss.....	2
Abbildung 2: Reife Frucht der Klette.	3
Abbildung 3: Pilz-Klettverschluss.....	4
Abbildung 4: Oberfläche eines Gecko-Klettverschlusses.	4
Abbildung 5: Bild der Montage einer Bitumenbahn mit Klettverschluss. Das System besteht aus einem Klettband, Unterlegstreifen aus Blech, easyklett®-Bitumenbahn und einem Heißluftautomaten. Dieses System hat den Vorteil, keine offene Flamme zu benötigen, und kann später mit weiteren Bauteilen erweitert werden ^[21] . Die Nutzung wird von Rainer Scherff Kebulin-Gesellschaft gestattet.....	6
Abbildung 6: Zusammenbinden des Kabels während des Transportes.....	7
Abbildung 7: Klettverschluss zum Vernähen.	7
Abbildung 8: Klettverschluss zum Ankleben mittels aufgetragenen Klebstofffilmes.	7
Abbildung 9: Klettverschluss zum Kunststoff-Verschweißen.	8
Abbildung 10: Klettverschluss zum Verschrauben.....	8
Abbildung 11: Links bildet der Kupfer(I)-Komplex 9 eine Struktur zwischen quadratisch-pyramidal und trigonal-bipyramidal aus ^[30] . Rechts ordnet sich der Kupfer(II)-Komplex 10 in einer fast idealen trigonal-bipyramidalen Struktur an. Aufgeführt sind Stickstoff (blau), Sauerstoff (rot), Kupfer (bronzefarbig) und Kohlenstoff (schwarz).	13
Abbildung 12: Schematischer Aufbau eines molekularen Klettverschlusses auf Basis von vernetzenden Metallionen.	22
Abbildung 13: Porphin (31) mit den verschiedenen Positionen der Substituenten.	24
Abbildung 14: Orbitaldiagramm mit möglicher Aufspaltung der Q-Bande. Die Lage der Energieniveaus hängt von den Substituenten des Porphyrins ab ^[76]	25
Abbildung 15: Mechanismus der radikalischen Polymerisation.	40
Abbildung 16: Mechanismus der radikalischen Polymerisation an der Oberfläche von Silicium.....	41
Abbildung 17: Mechanismus der RAFT-Polymerisation anhand von <i>n</i> -Butylacrylat (27) und RAFT-Reagenz 25.	43
Abbildung 18: Mechanismus der RAFT-Polymerisation anhand von <i>n</i> -Butylacrylat (27) und RAFT-Reagenz 25, welches an eine Siliciumoberfläche angebunden worden ist.	44
Abbildung 19: Schematische Darstellung der Anbindung des RAFT-Reagenzes und anschließender Polymerisation.....	64
Abbildung 20: Syntheseübersicht der Darstellung des RAFT-Reagenzes 122.	66

- Abbildung 21:** Molmassenverteilung des Poly(*n*-butylacrylat)s (schwarz, 148), des Poly(*n*-butylacrylat)s (rot, 149), welches in Gegenwart des 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrins (33) hergestellt worden ist, sowie des Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-co-*n*-butylacrylat)s (grün, 150). 78
- Abbildung 22:** Molmassenverteilung aus der Copolymerisation von *n*-Butylacrylat (27) mit 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (147) mit den RAFT-Reagenzien 1,3-Bis(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan (schwarz, 122), 2-(Thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester (rot, 119) und 2 Methyl-2-(thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester (grün, 152). 81
- Abbildung 23:** 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (links, 33) in Chloroform und 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-co-*n*-butylacrylat-Polymer (rechts, 150) in Chloroform. 82
- Abbildung 24:** 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (links, 33) und 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (rechts, 96) in Chloroform. 83
- Abbildung 25:** UV-Spektren von Porphyrin-Zink(II)-Chelat (rot, 96) und 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (schwarz) in Chloroform. 84
- Abbildung 26:** 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (links, 33) und 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(II) (rechts, 158) in Chloroform. 85
- Abbildung 27:** UV-Spektren von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-zinn(II)-porphyrin (rot, 158) und 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (schwarz, 33) in Chloroform. 86
- Abbildung 28:** 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-co-*n*-butylacrylat-Polymer (links, 150) und Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (rechts, 162) in Chloroform. 88
- Abbildung 29:** IR-Spektren von Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-co-*n*-butylacrylat) (schwarz, 150), Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (rot, 162). 88
- Abbildung 30:** Absorption im UV/VIS-Bereich von Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co-*n*-butylacrylat) (schwarz, 150) und Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (rot, 162). 89
- Abbildung 31:** 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (links, 33), 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (mittig, 96) und 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Pyridin-Komplex (rechts, 163) in Chloroform. 90
- Abbildung 32:** UV Spekten von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II) (rot, 96), 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (schwarz, 33) und 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Pyridin-Komplex (grün, 163) in Chloroform. 91

- Abbildung 33:** UV-Spektren von 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(IV) (rot, 158), 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (schwarz, 33) und dem 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(IV) nach der versuchten Komplexierung mit Pyridin (grün, 164) in Chloroform..... 93
- Abbildung 34:** Poly(5-(3-vinylphenyl),10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (links, 162), Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (mittig, 153) in Chloroform und der Polymerkomplex 165 (links) aus Poly(5-(3-vinylphenyl),10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (162) und Poly(4-vinylpyridin-*n*-butylacrylat) (153) in Chloroform. 94
- Abbildung 35:** Absorption im UV/VIS-Bereich von Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)-Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)-Komplex (grün, 165), Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-co-*n*-butylacrylat) (schwarz, 150), Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (rot, 162) und Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (blau, 153). 94
- Abbildung 36:** IR-Spektren von Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)-Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)-Komplex (grün, **165**), Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co-*n*-butylacrylat) (schwarz, **150**), Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (rot, **162**). 95
- Abbildung 37:** DOSY-NMR-Spektrum des Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)-Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)-Komplex (165) im Massenverhältnis von 1:10. 98
- Abbildung 38:** Molmassenverteilung des Polymerkomplexes 165 in den Verhältnissen von 1:1 (grün), 1:5 (blau) und 1:10 (hellblau), Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (rot, 162) zu Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (Schwarz, 153). 99
- Abbildung 39:** Kamera-Aufnahme vom Siliciumwafer 166 nach der Anbindung des RAFT-Silans 122 nach 24 Stunden. 101
- Abbildung 40:** Hellfeld Mikroskop-Aufnahme des Siliciumwafers 166 nach der Anbindung des RAFT-Reagenzes 122 nach 4 Stunden auf der Oberfläche. 102
- Abbildung 41:** Hellfeld Mikroskop-Aufnahme des Siliciumwafers 166 nach der Anbindung des RAFT-Reagenzes 122 nach 8 Stunden auf der Oberfläche. 102
- Abbildung 42:** Hellfeld Mikroskop-Aufnahme des Siliciumwafers 166 nach der Anbindung des RAFT-Reagenzes 122 nach 12 Stunden auf der Oberfläche. 102

Abbildung 43: Hellfeld Mikroskop-Aufnahme des Siliciumwafers 166 nach der Anbindung des RAFT-Reagenzes 122 nach 24 Stunden auf der Oberfläche.	103
Abbildung 44: Raman-Spektren der Anbindung des RAFT-Silans 122 auf der Oberfläche des Siliciumwafers (hellblau, 3) nach 4 (schwarz, 166), 8 (rot, 166), 12 (grün, 166), 24 (blau, 166) Stunden.....	103
Abbildung 45: XPS-Spektrum des Siliciumwafers 3 (SiOH) mit dem Silicium-2p-Orbital-Signal (rot), der angenommenen Grundlinie (blau) und angenommenen Funktion (grün) vor der Anbindung des RAFT-Silans 122.....	105
Abbildung 46: XPS-Spektrum des Siliciumwafers 166 (RAFT 12h) mit dem Silicium-2p-Orbital-Signal (rot), der angenommenen Grundlinie (blau) und angenommenen Funktion (grün) nach der Anbindung des RAFT-Silanes 122.	105
Abbildung 47: Kamera-Aufnahme von dem Siliciumwafer 169 (V-AIBN 55) mit der aufgetragenen 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (28) nach 4 Stunden.	107
Abbildung 48: Hellfeld Mikroskop-Aufnahme von dem Siliciumwafer 169 (V-AIBN-45) nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (28) bei 45 °C nach 4 Stunden in Tetrahydrofuran.	107
Abbildung 49: Hellfeld Mikroskop-Aufnahme von dem Siliciumwafer 169 (V-AIBN-55) nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (28) bei 55 °C nach 4 Stunden in Tetrahydrofuran (links) und Toluol (rechts).	107
Abbildung 50: Hellfeld Mikroskop-Aufnahme von dem Siliciumwafer 169 (V-AIBN-65) nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-Cyanovaleriansäure (28) bei 65 °C nach 4 Stunden in Tetrahydrofuran (links) und Toluol (rechts).	108
Abbildung 51: Raman-Spektren der Oberfläche des Siliciumwafers 169 nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (28) (blau) bei 45 (schwarz, V-AIBN 45), 55 (rot, V-AIBN 55) und 65 °C (grün, V-AIBN 65) in Toluol.....	108
Abbildung 52: Raman-Spektren der Oberfläche des Siliciumwafers 169 nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (28) (blau) nach 4 Stunden bei 45 (schwarz, V-AIBN 45), 55 (rot, V-AIBN 55) und 65 °C (grün, V-AIBN 65) in Tetrahydrofuran.	109
Abbildung 53: Infrarot-Reflexions-Absorptions-Spektren der Oberfläche des Siliciumwafers 169 nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (28) (grün) auf der Oberfläche des Siliciumwafers nach 4 Stunden bei 55 °C (schwarz, V-AIBN 55) und 65 °C (rot, V-AIBN 65) in Tetrahydrofuran.....	110
Abbildung 54: XPS-Spektrum von der Oberfläche des Siliciumwafers 169 nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (28). Die Anbindung hat 4 Stunden bei 55 °C in Tetrahydrofuran stattgefunden.....	111

- Abbildung 55:** XPS-Spektrum von der Oberfläche des Siliciumwafers 169 nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (28). Die Anbindung hat 4 Stunden bei 65 °C in Tetrahydrofuran stattgefunden. 112
- Abbildung 56:** XPS-Spektrum von der Oberfläche des Siliciumwafers 169 nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (28). Die Anbindung hat bei 65 °C in Toluol stattgefunden. 113
- Abbildung 57:** Kamera-Aufnahme von dem Siliciumwafer mit 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure-Gruppen nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (27) und 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (147). 114
- Abbildung 58:** Hellfeld Mikroskop-Aufnahme von der Siliciumoberfläche des Siliciumwafers (PBuA) nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (27). 115
- Abbildung 59:** Hellfeld Mikroskop-Aufnahme von der Siliciumoberfläche des Siliciumwafers (PBuA+TPP) nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (27) in Gegenwart von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin. 115
- Abbildung 60:** Raman-Spektren der Siliciumwafer 166 (grün) vor der Polymerisation, Siliciumwafer 171 (schwarz, PBuA) nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (27) und Siliciumwafer 172 (rot, PBuA+TPP) nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (27) in Gegenwart von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (33). 116
- Abbildung 61:** Hellfeld Mikroskop-Aufnahme von der Siliciumoberfläche des Siliciumwafers nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (27) in Gegenwart von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin (33) und angebundener 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure als Initiator. 118
- Abbildung 62:** Raman-Spektren des Siliciumwafers 174 nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (27) bei 70 (schwarz) oder 80 °C (rot) sowie des Siliciumwafers 170 nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (27) und 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (147) bei 70 °C (grün) an dem angebundenen 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure-Initiator. 118
- Abbildung 63:** Raman-Spektren von den Siliciumwafern , mit einem Poly(*n*-butylacrylat)-Substituenten bei 70 (schwarz), 80 (rot) oder 90 °C (grün), und 173, mit einer Poly(*n*-butylacrylat)-Gruppe (blau), welcher in Gegenwart von 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin hergestellt worden ist, bei 70 °C. Diese sind in Toluol auf der Oberfläche der Siliciumwafer mit der angebundenen 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure hergestellt worden. 119
- Abbildung 64:** XPS-Spektrum des Siliciumwafers 170, bei dem die Bindungsenergie der Stickstoff-1s-Orbitale (rot) nach der Polymerisation mit *n*-Buylacrylat (27) und 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (147) mit dem angebundenen

Initiator 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure auf der Siliciumoberfläche aufgetragen ist. Außerdem sind die angenommene Grundlinie (blau) und angenommenen Funktionen (grün) mit abgebildet. 121

Abbildung 65: Darstellung eines Ausschnittes des molekularen Klettverschlusses zwischen Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (153) und Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (162). 123

Abbildung 66: Absorption im UV/VIS-Bereich von Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)-Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)-Komplex (grün, 165), Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (schwarz, 150), Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (rot, 162) zu Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (blau, 153). 126

Abbildung 67: Molmassenverteilung des Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)-Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)-Komplexes 165 in den Verhältnissen von 1:1 (grün), 1:5 (blau) und 1:10 (hellblau) Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat) (rot, 162) zu Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) (schwarz, 153). 127

Abbildung 68: Schematische Darstellung der Anbindung des RAFT-Reagenzes und anschließender Polymerisation. 128

Abbildung 69: Raman-Spektren des Siliciumwafers 3 (blau) mit Silanol-Gruppen auf der Oberfläche, des Siliciumwafers 169 (grün) nach der Anbindung von 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure (28), des Siliciumwafers 174 nach der Polymerisation von *n*-Butylacrylat (27) bei 70 °C (schwarz) sowie des Siliciumwafers 170 nach der Copolymerisation von *n*-Butylacrylat (27) und 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (147) bei 70 °C (rot) an dem angebundenen 4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure-Initiator. 130

10 Literaturverzeichnis

- [1] in *Die Brockhaus Enzyklopädie Online*, F. A. Brockhaus / wissenmedia in der inmediaONE] GmbH, Gütersloh/München, **2015**.
- [2] G. de Mestral, US3009235 A, **1961**.
- [3] Reuters, *N Y Times Web*. **1990**, 1990.
- [4] W. Nachtigall, WO2006037298A1, **2006**.
- [5] *Klettverschluss. Die Brockhaus Enzyklopädie Online*, F. A. Brockhaus / wissenmedia in der inmediaONE] GmbH, Gütersloh/München, **2015**.
- [6] a) B. Schultz, "Produkte bei klettband-technik.de", zu finden unter <http://www.klettband-technik.de/>; b) G. Krüger, *Klettverschlüsse. Materialien, Herstellung, Prüfung, Anwendungen*, Hanser, München, **2013**.
- [7] 3M, "Dual Lock™ Flexibler Druckverschluss", zu finden unter <http://kleben.3mdeutschland.de/produktkatalog/druckverschluss-haken-und-schlaufenband/3m-dual-lock-flexibler-druckverschluss.html>.
- [8] "Metaklett", zu finden unter <http://www.metaklett.de/technologie.html>.
- [9] W. W. Merkel, "Neuer Klettverschluss aus Stahl entwickelt", zu finden unter <http://www.welt.de/wissenschaft/innovationen/article4488348/Neuer-Klettverschluss-aus-Stahl-entwickelt.html>.
- [10] Priska Jud, "Nach Vorbild der Natur: der Klettverschluss", zu finden unter <http://www.pronatura.ch>, **2010**.
- [11] N. Neuhaus, "Klettverschluss 2.0. Die Libelle als Vorbild für ein stabiles Haftsysteem", zu finden unter <http://www.plastverarbeiter.de/36127/klettverschluss-2-0/>, **2012**.
- [12] R. Spolenak, S. Gorb, E. Arzt, *Acta Biomater* **2005**, 1, 5–13.
- [13] K. Morishita, KR 2012023011, **2012**.
- [14] H. SPIEGEL Verlag, *Spiegel* **1967**, 1967.
- [15] DE202014005036U1, **2015**.
- [16] Mr. Rubber Patches Store, "Namensschilder bei", zu finden unter <http://de.aliexpress.com/store/506694>.
- [17] B. Townsend, "Das-Selfie-mit-dem-Kolostomiebeutel", zu finden unter http://schaufenster.diepresse.com/home/salon/starsundstorys/3849847/Get-your-belly-out_Das-Selfie-mit-dem-Kolostomiebeutel?index=2.
- [18] Gottlieb Binder GmbH & Co. KG, "Medizin Produkte", zu finden unter <http://www.binder.de/de/medizin/>.
- [19] T. Konoe, JP 2014198159, **2014**.

- [20] G. Hoffe, I. Binder, DE102013012843A1, **2015**.
- [21] Kebulin-Gesellschaft Kettler GmbH & Co. KG, "Bitumenbahn mit Klettverschluss", zu finden unter <http://www.easyklett.de>.
- [22] G. Marmaropoulos, WO2003085273 A1, **2003**.
- [23] K. Hirschmann, "Nutzen der Weltraumforschung für unseren Alltag Weltall - Teil 5", zu finden unter <http://www.helles-koepfchen.de/artikel/485.html>.
- [24] Y. Ahn, Y. Jang, N. Selvapalam, G. Yun, K. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2013**, 52, 3140–3144.
- [25] Y. Ahn, Y. Jang, N. Selvapalam, G. Yun, K. Kim, *Angew. Chem.* **2013**, 125, 3222–3226.
- [26] a) C. E. Brubaker, P. B. Messersmith, *Langmuir* **2012**, 28, 2200–2205; b) D. Abbott, V. K. Varadan, K. F. Boehringer (Hrsg.) *SPIE Proceedings*, SPIE, **2001**.
- [27] J. Lagona, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti, L. Isaacs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2005**, 44, 4844–4870.
- [28] J. Lagona, P. Mukhopadhyay, S. Chakrabarti, L. Isaacs, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 4922–4949.
- [29] R. Behrend, E. Meyer, F. Rusche, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1905**, 339, 1–37.
- [30] L. Garcia, F. Cisnetti, N. Gillet, R. Guillot, M. Aumont-Nicaise, J.-P. Piquemal, M. Desmadril, F. Lambert, C. Policar, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137, 1141–1146.
- [31] B. L. Vallee, R. J. Williams, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **1968**, 59, 498–505.
- [32] P. Comba, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 200-202, 217–245.
- [33] a) J. Voskuhl, C. Wendeln, F. Versluis, E.-C. Fritz, O. Roling, H. Zope, C. Schulz, S. Rinnen, H. F. Arlinghaus, B. J. Ravoo et al., *Angew. Chem.* **2012**, 124, 12786–12790; b) J. Voskuhl, C. Wendeln, F. Versluis, E.-C. Fritz, O. Roling, H. Zope, C. Schulz, S. Rinnen, H. F. Arlinghaus, B. J. Ravoo et al., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2012**, 51, 12616–12620.
- [34] a) B. Y. Yu, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2002**, 54, 1113–1129; b) A. K. Gillingham, S. Munro, *Biochim. Biophys. Acta* **2003**, 1641, 71–85.
- [35] T. Gutschmann, T. Hassenkam, J. A. Cutroni, P. K. Hansma, *Biophys. J.* **2005**, 89, 536–542.
- [36] D. W. Martin in *Medizinische Biochemie* (Hrsg.: H. A. Harper, D. W. Martin, P. A. Mayes, V. W. Rodwell), Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **1986**.
- [37] A. Charlot, R. Auzély-Velty, *Macromolecules* **2007**, 40, 9555–9563.
- [38] P. N. Lewis, C. Pinali, R. D. Young, K. M. Meek, A. J. Quantock, C. Knupp, *Structure* **2010**, 18, 239–245.
- [39] K. Kühn, *Chem. unserer Zeit* **1974**, 8, 97–103.

- [40] H. Wahdat, *Bachelorarbeit*, TU Clausthal, Clausthal, **2014**.
- [41] J. Keckes, I. Burgert, K. Frühmann, M. Müller, K. Kölln, M. Hamilton, M. Burghammer, S. V. Roth, S. Stanzl-Tschegg, P. Fratzl, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 810–814.
- [42] D. Kretschmann, *Nat. Mater.* **2003**, 2, 775–776.
- [43] C. M. Altaner, M. C. Jarvis, *J. Theor. Biol.* **2008**, 253, 434–445.
- [44] R. S. Wright, B. H. Bond, Z. Chen, *BioRes.* **2013**, 8.
- [45] K. Autumn, M. Sitti, Y. A. Liang, A. M. Peattie, W. R. Hansen, S. Sponberg, T. W. Kenny, R. Fearing, J. N. Israelachvili, R. J. Full, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, 99, 12252–12256.
- [46] D. Gersappe, D. Irvine, A. C. Balazs, Y. Liu, J. Sokolov, M. Rafailovich, S. Schwarz, D. G. Peiffer, *Science* **1994**, 265, 1072–1074.
- [47] M. D. Hager, P. Greil, C. Leyens, S. van der Zwaag, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2010**, 22, 5424–5430.
- [48] M. Kragl, D. Knapp, E. Nacu, S. Khattak, M. Maden, H. H. Epperlein, E. M. Tanaka, *Nature* **2009**, 460, 60–65.
- [49] E. N. Brown, M. R. Kessler, N. R. Sottos, S. R. White, *J. Microencapsul.* **2003**, 20, 719–730.
- [50] Y. Zhao, D. Döhler, L.-P. Lv, W. H. Binder, K. Landfester, D. Crespy, *Macromol. Chem. Phys.* **2014**, 215, 198–204.
- [51] K. Hackethal, F. Herbst, W. H. Binder, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2012**, 50, 4494–4506.
- [52] a) R. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2013**, 86, 1117–1131; b) S. van der Zwaag, A. J. M. Schmets, Zaken, Geeta van der, *Self healing materials. An alternative approach to 20 centuries of materials science*, Springer-Verlag, Dordrecht, **2007**; c) I. Capek, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2005**, 118, 73–112.
- [53] T. Engel, G. Kickelbick, *Polym. Int.* **2014**, 63, 915–923.
- [54] P. Rothmund, A. R. Menotti, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, 70, 1808–1812.
- [55] M. Gottfried, *Habilitationsschrift*, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, Erlangen-Nürnberg, **2009**.
- [56] G. H. Prado, A. de Klerk, *Fuel (Lond).* **2015**, 161, 43–48.
- [57] S. Taketani, M. Ishigaki, A. Mizutani, M. Uebayashi, M. Numata, Y. Ohgari, S. Kitajima, *Biochemistry* **2007**, 46, 15054–15061.
- [58] Y. Saga, R. Miura, K. Sadaoka, Y. Hirai, *J. Phys. Chem. B* **2011**, 115, 11757–11762.

- [59] a) Y. Saga, Y. Hirai, K. Sadaoka, M. Isaji, H. Tamiaki, *Photochem. Photobiol.* **2013**, 89, 68–73; b) M. Xu, Y. Kinoshita, S. Matsubara, H. Tamiaki, *Photosyn. Res.* **2015**.
- [60] L. R. Milgrom, *The colours of life. An introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds*, Oxford University Press, Oxford, New York, **1997**.
- [61] J. Brandrup, E. H. Immergut, E. A. Grulke, *Polymer handbook*, 4. Aufl., Wiley-VCH, New York, **1999**.
- [62] K. Wolter, *Bachelorarbeit*, TU Clausthal, Clausthal, **2015**.
- [63] a) F. Ogliaro, S. Cohen, M. Filatov, N. Harris, S. Shaik, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4009–4013; b) F. Ogliaro, S. Cohen, M. Filatov, N. Harris, S. Shaik, *Angew. Chem.* **2000**, 39, 3851–3855.
- [64] E. Riedel, C. Janiak, *Anorganische Chemie*, 9. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2015**.
- [65] a) C. A. Hunter, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 5424–5439; b) C. A. Hunter, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, 43, 5310–5324.
- [66] R. Jordan, *Surface-initiated polymerization*, Springer, Berlin, New York, **2006**.
- [67] C. Li, B. C. Benicewicz, *Macromolecules* **2005**, 38, 5929–5936.
- [68] F. Cheng, E. M. Bonder, S. Salem, F. Jäkle, *Macromolecules* **2013**, 46, 2905–2915.
- [69] W. C. Yount, D. M. Loveless, S. L. Craig, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 14488–14496.
- [70] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, R. Steudel, *Anorganische Chemie. Prinzipien von Struktur und Reaktivität*, 4. Aufl., De Gruyter, Berlin, **2012**.
- [71] A. Wollrab, *Organische Chemie. Eine Einführung für Lehramts- und Nebenfachstudenten*, 3. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2009**.
- [72] D. Mantzouris, I. Karapanagiotis, *Dyes Pigm.* **2014**, 104, 194–196.
- [73] M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.* **1961**, 6, 138–163.
- [74] J. Uddin, *Macro to nano spectroscopy*, InTech, Rijeka, **2012**.
- [75] T. Hashimoto, Y.-K. Choe, H. Nakano, K. Hirao, *J. Phys. Chem. A* **1999**, 103, 1894–1904.
- [76] M. Prushan, "Electronic Spectroscopy of free base porphyrins and metalloporphyrins", **2005**.
- [77] A. Pallavicini, E. Negrisolo, R. Barbato, S. Dewilde, A. Ghiretti-Magaldi, L. Moens, G. Lanfranchi, *J. Biol. Chem.* **2001**, 276, 26384–26390.
- [78] H. Yamakita, K. Hayakawa, *J. Polym. Sci. B Polym. Lett. Ed.* **1980**, 18, 529–534.
- [79] R. Tanaka, A. Tanaka, *Annu. Rev. Plant Biol.* **2007**, 58, 321–346.
- [80] D. H. Greigor, *Cancer* **1971**, 28, 131–134.

- [81] S. Achelle, P. Couleaud, P. Baldeck, M.-P. Teulade-Fichou, P. Maillard, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011, 1271–1279.
- [82] Y. Zhao, M. Yu, S. Zhang, Y. Liu, X. Fu, *Macromolecules* **2014**, 47, 6238–6245.
- [83] Y. Zhao, M. Yu, X. Fu, *Chem. Commun. (Camb.)* **2013**, 49, 5186–5188.
- [84] M. G. Walter, A. B. Rudine, C. C. Wamser, *J. Porphyrins Phthalocyanines*, 14, 759–792.
- [85] Y. F. Liu, J. Guan, D. Hu, L. Du, H. Sun, J. Gao, J. Zhao, Z. Lan, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 8417–8430.
- [86] Q. Wang, W. M. Campbell, E. E. Bonfantani, K. W. Jolley, D. L. Officer, P. J. Walsh, K. Gordon, R. Humphry-Baker, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 15397–15409.
- [87] S. A. Gevorgyan, M. V. Madsen, H. F. Dam, M. Jørgensen, C. J. Fell, K. F. Anderson, B. C. Duck, A. Mescheloff, E. A. Katz, A. Elschner et al., *Sol. Energ. Mat. Sol. Cells* **2013**, 116, 187–196.
- [88] I. Radivojevic, G. Bazzan, B. P. Burton-Pye, K. Ithisuphalap, R. Saleh, M. F. Durstock, L. C. Francesconi, C. M. Drain, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 15867–15877.
- [89] F. C. Krebs, *Org. Electron.* **2009**, 10, 761–768.
- [90] M. A. Green, K. Emery, Y. Hishikawa, W. Warta, E. D. Dunlop, *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **2012**, 20, 12–20.
- [91] L. Wang, S. Shi, D. Ma, S. Chen, C. Gao, M. Wang, K. Shi, Y. Li, X. Li, H. Wang, *Macromolecules* **2015**, 48, 287–296.
- [92] M. Biesaga, *Talanta* **2000**, 51, 209–224.
- [93] Z. Shi, *Talanta* **1997**, 44, 593–604.
- [94] J. Ma, L. Lv, G. Zou, Q. Zhang, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 241–249.
- [95] C. M. Lemon, E. Karnas, M. G. Bawendi, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2013**, 52, 10394–10406.
- [96] R. Matsuoka, T. Kondo, M. Yuasa, *ECS Trans.* **2013**, 50, 369–376.
- [97] A. Gossauer, *Struktur und Reaktivität der Biomoleküle. Eine Einführung in die organische Chemie*, Verl. Helvetica Chimica Acta [u.a.], Zürich, **2006**.
- [98] T. Dockner, R. Schanz, H. J. Astheimer, DE1937387 A1, **1969**.
- [99] a) S. Nakagaki, Ferreira, Gabriel Kaetan Baio, G. M. Ucoski, K. A. Dias de Freitas Castro, *Molecules (Basel, Switzerland)* **2013**, 18, 7279–7308; b) G. Simonneaux, P. Tagliatesta, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2004**, 08, 1166–1171; c) J. Haber, T. Młodnicka, M. Witko, *Catal. Ind.* **1989**, 52, 85–97; d) A. Modak, J. Mondal, A. Bhaumik, *Appl. Catal., A* **2013**, 459, 41–51.

- [100] J. Haber, L. Matachowski, K. Pamin, J. Poltowicz, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2000**, *162*, 105–109.
- [101] J. Haber, L. Matachowski, K. Pamin, J. Poltowicz, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2003**, *198*, 215–221.
- [102] L. Zimmerli, S. Maier, T. Glatzel, E. Gnecco, O. Pfeiffer, F. Diederich, L. Fendt, E. Meyer, *J. Phys.: Conf. Ser.* **2007**, *61*, 1357–1360.
- [103] Z. Li, T.-H. Park, J. Rawson, M. J. Therien, E. Borguet, *Nano Lett.* **2012**, *12*, 2722–2727.
- [104] F. Wessendorf, B. Grimm, D. M. Guldi, A. Hirsch, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10786–10795.
- [105] S. Bali, D. J. Palmer, S. Schroeder, S. J. Ferguson, M. J. Warren, *Cell. Mol. Life Sci.* **2014**, *71*, 2837–2863.
- [106] P. Rothmund, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, *58*, 625–627.
- [107] S. Krol, *J. Org. Chem.* **1959**, *24*, 2065–2067.
- [108] L. Frydman, A. C. Olivieri, L. E. Diaz, B. Frydman, I. Kustanovich, S. Vega, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7001–7005.
- [109] a) D. Dogutan Kiper, Zaidi, Syeda Huma H, P. Thamyongkit, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2007**, *72*, 7701–7714; b) D. Dogutan Kiper, M. Ptaszek, J. S. Lindsey, US2008/221319 A1, **2008**.
- [110] L. R. Nudy, H. G. Hutchinson, C. Schieber, F. R. Longo, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 2359–2363.
- [111] D. Dogutan Kiper, M. Ptaszek, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 6187–6201.
- [112] H. M. Beyzavi, D. Lentz, H.-U. Reissig, A. Wiehe, *Eur. J. Org. Chem.* **2013**, *2013*, 269–282.
- [113] I. Saltsman, I. Goldberg, Y. Balasz, Z. Gross, *Tetrahedron Lett.* **2007**, *48*, 239–244.
- [114] S. Taniguchi, *Synlett* **1999**, *1999*, 73–74.
- [115] a) J. S. Lindsey, R. S. Loewe, K. Muthukumaran, A. Ambroise, US2005096465 (A1), **2005**; b) S. G. DiMagno, V. S. Y. Lin, M. J. Therien, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5983–5993; c) K. Matsumoto, S. Kimura, T. Morishita, Y. Misumi, N. Hayashi, *Synlett* **2000**, 233–235.
- [116] C. Ryppa, M. O. Senge, S. S. Hatscher, E. Kleinpeter, P. Wacker, U. Schilde, A. Wiehe, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3427–3442.
- [117] CHE CHIMING, WO2004024146 (A1), **2004**.

- [118] F. R. Longo, L. R. Nudy, C. Schieber, V. S. Agarwala, *Heterocycles* **1987**, 26, 1797.
- [119] P. P. Liu, Y. Q. Feng, C. Z. Gu, S. X. Meng, B. Zhang, *Chin. Chem. Lett.* **2012**, 23, 505–508.
- [120] D.-F. Shi, R. T. Wheelhouse, *Tetrahedron Lett.* **2002**, 43, 9341–9342.
- [121] K. Tanaka, Y. Itagaki, M. Satake, H. Naoki, T. Yasumoto, K. Nakanishi, N. Berova, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 9561–9570.
- [122] R. S. Loewe, R. K. Lammi, J. R. Diers, C. Kirmaier, D. F. Bocian, D. Holten, J. S. Lindsey, *J. Mater. Chem.* **2002**, 12, 1530–1552.
- [123] J. Akhigbe, L. P. Samankumara, C. Brückner, *Tetrahedron Lett.* **2012**, 53, 3524–3526.
- [124] Pereira, Nelson A. M., A. C. Serra, T. M. V. D. Pinho e Melo, *Eur. J. Org. Chem.* **2010**, 2010, 6539–6543.
- [125] I. Fleming, *Nature* **1967**, 216, 151–152.
- [126] E. V. Quadros, *Br. J. Haematol.* **2010**, 148, 195–204.
- [127] R. P. Gunsalus, R. S. Wolfe, *FEMS Microbiol. Lett.* **1978**, 3, 191–193.
- [128] B. Koszarna, D. T. Gryko, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3707–3717.
- [129] A. J. Pistner, Yap, Glenn P A, J. Rosenthal, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 16918–16924.
- [130] C. Bucher, D. Seidel, V. Lynch, V. Král, J. L. Sessler, *Org. Lett.*, 2, 3103–3106.
- [131] C. L. Colyer, C. S. Kinkade, P. J. Viskari, J. P. Landers, *Anal. Bioanal. Chem.* **2005**, 382, 559–569.
- [132] a) E. Vogel, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2011**, 50, 4278–4287; b) E. Vogel, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 4366–4375.
- [133] D. T. Gryko, D. Gryko, C.-H. Lee, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, 41, 3780–3789.
- [134] R. J. Abraham, P. Leonard, A. Ulman, *Magn. Reson. Chem.*, 22, 561–564.
- [135] a) R. Rusch, A. Gast, E. Breitmaier, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 1990, 1157–1159; b) W.-S. Cho, H.-J. Kim, B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Lee, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 7890–7901.
- [136] M. Rajeswara Rao, M. Ravikanth, *Eur. J. Org. Chem.* **2011**, 2011, 1335–1345.
- [137] B. Tieke, *Makromolekulare Chemie. Eine Einführung*, 2. Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [138] M. Brahm, *Polymerchemie kompakt. Grundlagen - Struktur der Makromoleküle ; technisch wichtige Polymere und Reaktivsysteme ; mit 20 Tabellen*, 2. Aufl., Hirzel, Stuttgart, **2009**.
- [139] R. P. Quirk, B. Lee, *Polym. Int.* **1992**, 27, 359–367.

- [140] M. Sievers, *Diplomarbeit*, TU Clausthal, Clausthal, **2010**.
- [141] D. J. Keddie, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2012**, *45*, 5321–5342.
- [142] J. Chiefari, Y. K. Chong, F. Ercole, J. Krstina, J. Jeffery, Le, Tam P. T., Mayadunne, Roshan T. A., G. F. Meijs, C. L. Moad, G. Moad et al., *Macromolecules* **1998**, *31*, 5559–5562.
- [143] G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 1402.
- [144] T. Arita, M. Buback, P. Vana, *Macromolecules* **2005**, *38*, 7935–7943.
- [145] H. Zhang, J. Deng, L. Lu, Y. Cai, *Macromolecules* **2007**, *40*, 9252–9261.
- [146] A. Goto, K. Sato, Y. Tsujii, T. Fukuda, G. Moad, E. Rizzardo, S. H. Thang, *Macromolecules* **2001**, *34*, 402–408.
- [147] R. Hosemann, W. Schramek, *J. Polym. Sci.* **1962**, *59*, 29–50.
- [148] M. D. Lechner, K. Gehrke, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie*, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, **2014**.
- [149] M. D. Lechner, *Eur Polym J.* **1981**, *17*, 291–307.
- [150] A. Kajiwar, K. Aramata, M. Kamachi, K. Sumi, *Polym. J.* **1994**, *26*, 215–223.
- [151] V. Balasanthiran, C. Chatterjee, M. H. Chisholm, N. D. Harrold, T. V. RajanBabu, G. A. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1786–1789.
- [152] C. E. Anderson, S. I. Vagin, W. Xia, H. Jin, B. Rieger, *Macromolecules* **2012**, *45*, 6840–6849.
- [153] S. Shanmugam, J. Xu, C. Boyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 9174–9185.
- [154] J. Xu, S. Shanmugam, C. Boyer, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 926–932.
- [155] F. de Loos, I. C. Reynhout, Cornelissen, Jeroen J L M, A. E. Rowan, Nolte, Roeland J M, *Chem. Commun. (Camb.)* **2005**, 60–62.
- [156] a) Y. Zhao, H. Dong, Y. Li, X. Fu, *Chem. Commun. (Camb.)* **2012**, *48*, 3506–3508; b) Y. Tao, Q. Xu, N. Li, J. Lu, L. Wang, X. Xia, *Polymer (Guildford)* **2011**, *52*, 4261–4267; c) I. Proietti Silvestri, F. Cellési, *Macromol. Chem. Phys.* **2015**, *216*, 2032–2039.
- [157] a) S.-I. Yusa, T. Endo, M. Ito, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2009**, *47*, 6827–6838; b) L. Wu, R. McHale, G. Feng, X. Wang, *Int. J. Polym. Sci.* **2011**, *2011*, 1–11; c) W. Yuan, X. Chen, *RSC Adv.* **2016**, *6*, 6802–6810.
- [158] S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Öhrström, M. O’Keeffe, M. Paik Suh, J. Reedijk, *Pure Appl. Chem.* **2013**, *85*.
- [159] N. Aratani, A. Osuka, Y. H. Kim, D. H. Jeong, D. Kim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1458–1462.

- [160] N. Aratani, A. Osuka, Y. H. Kim, D. H. Jeong, D. Kim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 1517–1521.
- [161] S. Chen, *Dissertation*, University of Georgia, Athens, **2002**.
- [162] a) P. Parkinson, D. V. Kondratuk, C. Menelaou, J. Q. Gong, H. L. Anderson, L. M. Herz, *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5*, 4356–4361; b) P. A. Liddell, M. Gervaldo, J. W. Bridgewater, A. E. Keirstead, S. Lin, T. A. Moore, A. L. Moore, D. Gust, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 135–142.
- [163] M. A. Uvarova, A. A. Sinelshchikova, M. A. Golubnichaya, S. E. Nefedov, Y. Y. Enakieva, Y. G. Gorbunova, A. Y. Tsivadze, C. Stern, A. Bessmertnykh-Lemeune, R. Guillard, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 5976–5984.
- [164] X. Rui, Q.-Z. Zha, T.-T. Wei, Y.-S. Xie, *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *48*, 111–113.
- [165] Z. Zhang, X. Li, Q. Zhao, J. Ke, Y. Shi, P. Ndokoye, L. Wang, *J. Colloid Interface Sci.* **2014**, *432*, 229–235.
- [166] G. Nandi, I. Goldberg, *CrystEngComm.* **2014**, *16*, 8327.
- [167] Z.-B. Liu, Y.-Z. Zhu, Y. Zhu, S.-Q. Chen, J.-Y. Zheng, J.-G. Tian, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 15140–15145.
- [168] M. Suzuki, K. Yokota, H. Tsuchida, K. Yamoto, M. Nagata, S.-i. Matsuoka, K. Takagi, K. Johmoto, H. Uekusa, *ACS Macro Lett.* **2015**, *4*, 247–250.
- [169] G. David, Y. Hervaud, B. Boutevin, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2004**, *179*, 2627–2634.
- [170] S.-C. Huang, C.-Y. Lin, *Chem. Commun. (Camb.)* **2015**, *51*, 519–521.
- [171] K. Aramata, A. Kajiwara, M. Kamachi, *Macromolecules* **1995**, *28*, 4774.
- [172] H. L. Anderson, S. J. Martin, Bradley, Donal D. C., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 655–657.
- [173] H. L. Anderson, S. J. Martin, Bradley, Donal D. C., *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 711–713.
- [174] B. Jiang, S.-W. Yang, D. C. Barbini, Jones Jr., Wayne E., *Chem. Commun.* **1998**, 213–214.
- [175] M. Kamachi, X. S. Cheng, T. Kida, A. Kajiwara, M. Shibasaka, S. Nagata, *Macromolecules* **1987**, *20*, 2665–2669.
- [176] K. Aramata, M. Kamachi, M. Takahashi, A. Yamagishi, *Langmuir* **1997**, *13*, 5161–5167.
- [177] K. Sumi, M. Kimura, I. Nakamura, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **1994**, *32*, 1243–1254.

- [178] A. D. Pomogailo, N. M. Bravaya, V. F. Razumov, I. S. Voloshanovskii, N. A. Kitsenko, V. V. Berezovskii, A. I. Kuzaev, A. G. Ivanchenko, *Russ. Chem. Bull.* **1996**, 45, 2773–2780.
- [179] Y. Wang, F. Wu, *Polymer (Guildford)* **2015**, 56, 223–228.
- [180] A. G. Griesbeck, T. T. El-Idreesy, *Photochem. Photobiol. Sci.* **2005**, 4, 205–209.
- [181] A. G. Griesbeck, A. Bartoschek, T. T. El-Idreesy, O. Höinck, C. Miara, *J. Mol. Catal. A Chem.* **2006**, 251, 41–48.
- [182] M. Yuasa, K. Oyaizu, A. Yamaguchi, M. Ishikawa, K. Eguchi, T. Kobayashi, Y. Toyoda, S. Tsutsui, *Polym. Adv. Technol.* **2005**, 16, 616–621.
- [183] I. S. Morozova, A. G. Oganova, V. S. Nosova, D. D. Novikov, B. R. Smirnov, *Izv. Akad. Nauk. SSSR* **1987**, 2830–2833.
- [184] M. Nakamura, T. Ikeue, H. Fujii, T. Yoshimura, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 6284–6291.
- [185] Y. Hirai, H. Murayama, T. Aida, S. Inoue, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 7387–7390.
- [186] T. E. Shubina, H. Marbach, K. Flechtner, A. Kretschmann, N. Jux, F. Buchner, H.-P. Steinrück, T. Clark, M. Gottfried, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 9476–9483.
- [187] a) T. Saitoh, T. Ikeue, Y. Ohgo, M. Nakamura, *Tetrahedron* **1997**, 53, 12487–12496; b) J. M. Fritsch, N. D. Retka, K. McNeill, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 2288–2295.
- [188] J. Mößler, *Inaugural-Dissertation*, Freien Universität Berlin, Berlin, **1999**.
- [189] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der anorganischen Chemie*, 102. Aufl., De Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [190] J. Clayden, N. Greeves, S. G. Warren, *Organische Chemie*, 2. Aufl., Springer-Verlag, Berlin, **2013**.
- [191] J. Heimfarth, *Dissertation*, TU Bergakademie, Freiberg, **2009**.
- [192] Y. Zhang, M. E. Tuckerman, *J. Phys. Chem. Lett.* **2011**, 2, 1814–1819.
- [193] R. J. Hamers, S. K. Coulter, M. D. Ellison, J. S. Hovis, D. F. Padowitz, M. P. Schwartz, M. C. Greenlief, J. N. Russell, *Acc. Chem. Res.* **2000**, 33, 617–624.
- [194] J. M. Buriak, M. J. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 1339–1340.
- [195] V. Jouikov, G. Salaheev, *Electrochim Acta.* **1996**, 41, 2623–2629.
- [196] F. Krohm, H. Didzoleit, M. Schulze, C. Dietz, R. W. Stark, C. Hess, B. Stühn, A. Brunsen, *Langmuir* **2014**, 30, 369–379.
- [197] I. Schmidt, J. Jiao, P. Thamyongkit, D. S. Sharada, D. F. Bocian, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2006**, 71, 3033–3050.

- [198] a) S. Noimark, C. W. Dunnill, I. P. Parkin, *Adv. Drug Deliv. Rev.* **2013**, *65*, 570–580; b) M.-m. Yu, J. Li, W.-j. Sun, M. Jiang, F.-x. Zhang, *J. Mater. Sci.* **2014**, *49*, 5519–5528; c) J. Rochford, E. Galoppini, *Langmuir* **2008**, *24*, 5366–5374; d) B. J. Brennan, A. C. Durrell, M. Koepf, R. H. Crabtree, G. W. Brudvig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 12728–12734; e) A. Nayak, R. R. Knauf, K. Hanson, L. Alibabaei, J. J. Concepcion, D. L. Ashford, J. L. Dempsey, T. J. Meyer, *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 3115.
- [199] a) M. V. Rivas, De Leo, Lucila P Méndez, M. Hamer, R. Carballo, F. J. Williams, *Langmuir* **2011**, *27*, 10714–10721; b) F. Matino, G. Schull, U. Jana, F. Köhler, R. Berndt, R. Herges, *Chem. Commun. (Camb.)* **2010**, *46*, 6780–6782; c) S. A. Suárez, M. H. Fonticelli, A. A. Rubert, de la Llave, Ezequiel, D. Scherlis, R. C. Salvarezza, M. A. Martí, F. Doctorovich, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6955–6966; d) S. A. Suárez, M. H. Fonticelli, A. A. Rubert, de la Llave, Ezequiel, D. Scherlis, R. C. Salvarezza, M. A. Martí, F. Doctorovich, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 6955–6966.
- [200] a) M. A. García-Sánchez, Luz, V. De la, M. L. Estrada-Rico, M. M. Murillo-Martínez, M. I. Coahuila-Hernández, R. Sosa-Fonseca, S. R. Tello-Solís, F. Rojas, A. Campero, *J. Non. Cryst. Solids* **2009**, *355*, 120–125; b) J. Zou, P. Sanelle, K. A. Pettigrew, S. M. Kauzlarich, *J. Clust. Sci.* **2006**, *17*, 565–578; c) A. Gulino, P. Mineo, E. Scamporrino, D. Vitalini, I. Fragalà, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 2404–2410; d) D. A. Cristaldi, A. Motta, S. Millesi, T. Gupta, M. Chhatwal, A. Gulino, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4979.
- [201] P. K. Poddutoori, J. M. Thomsen, R. L. Milot, S. W. Sheehan, C. F. A. Negre, Garapati, Venkata K. R., C. A. Schmuttenmaer, V. S. Batista, G. W. Brudvig, A. van der Est, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 3868–3879.
- [202] a) S. M. Vlaming, A. Einfeld, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2014**, *47*, 305301; b) B. Chilukuri, U. Mazur, K. W. Hipps, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14096–14107.
- [203] C. M. Drain, J. D. Batteas, G. W. Flynn, T. Milic, N. Chi, D. G. Yablon, H. Sommers, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **2002**, *99 Suppl 2*, 6498–6502.
- [204] a) E. S. Zarudnev, V. A. Karachevtsev, *Macromol. Symp.* **2014**, *335*, 51–57; b) P. Henke, K. Lang, P. Kubát, J. Sýkora, M. Slouf, J. Mosinger, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5*, 3776–3783; c) Y. Ishida, R. Kulasekharan, T. Shimada, V. Ramamurthy, S. Takagi, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 10198–10203.
- [205] A. Vecchi, V. Grippo, B. Floris, A. G. Marrani, V. Conte, P. Galloni, *New J. Chem.* **2013**, *37*, 3535.

- [206] S. Haq, F. Hanke, M. S. Dyer, M. Persson, P. Iavicoli, D. B. Amabilino, R. Raval, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 12031–12039.
- [207] a) M. N. Tahir, A. Yella, J. K. Sahoo, F. Natalio, U. Kolb, F. Jochum, P. Theato, W. Tremel, *Isr. J. Chem.* **2010**, *50*, 500–505; b) A. Yella, H. A. Therese, N. Zink, M. Panthöfer, W. Tremel, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3587–3593.
- [208] a) J. Lei, H. Ju, O. Ikeda, *Sensors* **2005**, *5*, 171–184; b) J. Jing, Y. Zhang, J. Feng, W. Li, W. W. Yu, *Chem. Eng. J.* **2015**, *263*, 385–391; c) O. V. Gornukhina, T. A. Ageeva, O. A. Golubchikov, *Russ. J. Gen. Chem.* **2009**, *79*, 1004–1009.
- [209] N. Diab, W. Schuhmann, *Electrochim Acta.* **2001**, *47*, 265–273.
- [210] T. Abe, H. Imai, S. Tokita, D. Wöhrle, M. Kaneko, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1997**, *01*, 215–220.
- [211] Y.-Q. Cai, X.-B. Ren, H.-L. Wang, H.-X. Huang, M. Chen, D.-J. Qian, *Synth. Met.* **2012**, *162*, 1871–1878.
- [212] F. Zhao, J. Zhang, T. Abe, M. Kaneko, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **1999**, *03*, 238–246.
- [213] P. Y. Bruice, *Organic chemistry*, 6. Aufl., Prentice Hall, Boston, **2011**.
- [214] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 6. Aufl., Teubner, Wiesbaden, **2008**.
- [215] A. Treibs, N. Häberle, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1968**, *718*, 183–207.
- [216] A. D. Adler, F. L. Longo, J. D. Finarelli, J. Goldmacher, J. Assour, L. Korsakoff, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 476.
- [217] a) A. D. Adler, F. R. Longo, W. Shergalis, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 3145; b) C. Biaggi, M. Benaglia, L. Raimondi, F. Cozzi, *Tetrahedron* **2006**, *62*, 12375–12379.
- [218] A. C. Serra, A. M. Rocha Gonsalves, *Tetrahedron Lett.* **2010**, *51*, 4192–4194.
- [219] J. S. Lindsey, I. C. Schreiman, H. C. Hsu, P. C. Kearney, A. M. Marguerettaz, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *52*, 827–883.
- [220] J. Martensson, K. Sandros, O. Wennerstrom, *J. Phys. Org. Chem.* **1994**, 534–544.
- [221] H. Zhao, J. Liao, J. Ning, Y. Xie, Y. Cao, L. Chen, D. Yang, B. Wang, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 3083–3088.
- [222] O. Wennerstrom, H. Ericsson, B. Rastona, S. Svensson, W. Pimlott, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1129–1132.
- [223] N. A. Kitsenko, Y. V. Ishkov, I. S. Voloshanovskii, Z. G. Aliev, A. D. Pomogailo, *ChemInform* **1996**, *27*, no.
- [224] Y. Le Bigot, M. Delmas, A. Gaset, *Synth. Commun.* **2006**, *13*, 177–182.

- [225] L. Grill, M. Dyer, L. Lafferentz, M. Persson, M. V. Peters, S. Hecht, *Nat. Nanotechnol.* **2007**, 2, 687–691.
- [226] J. S. Lindsey, S. Prathapan, T. E. Johnson, R. W. Wagner, *Tetrahedron* **1994**, 50, 8941–8968.
- [227] M. Stefaniak, P. Kuś, J. Śliwiok, *J. Planar Chromat.* **2004**, 17, 72–74.
- [228] G. V. Ponomarev, G. B. Maravin, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1982**, 18, 50–55.
- [229] B. Ventura, L. Flamigni, G. Marconi, F. Lodato, D. L. Officer, *New J. Chem.* **2008**, 32, 166.
- [230] K. Calderon-Kawasaki, S. Kularatne, Y. H. Li, B. C. Noll, R. W. Scheidt, D. H. Burns, *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 9081–9087.
- [231] K. Tanaka, G. Pescitelli, K. Nakanishi, N. Berova, *Monatsh. Chem.* **2005**, 136, 367–395.
- [232] P. D. Rao, S. Dhanalekshmi, B. J. Littler, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 7323–7344.
- [233] D. Gryko, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 2249–2252.
- [234] a) A. J. Sobral, N. G. Rebanda, M. da Silva, S. H. Lampreia, M. Ramos Silva, A. Beja, J. Paixão, A. M. Rocha Gonsalves, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 3971–3973; b) A. Pareek, S. Varshney, K. K. Banerji, *React Kinet Catal Lett* **1997**, 60, 127–130; c) B. P. Bandgar, S. V. Bettigeri, N. S. Joshi, *Monatsh. Chem.* **2004**, 135, 1265–1273; d) J. K. Laha, S. Dhanalekshmi, M. Taniguchi, A. Ambroise, J. S. Lindsey, *Org. Process Res. Dev.* **2003**, 7, 799–812.
- [235] S. J. Vigmond, M. C. Chang, K. M. Kallury, M. Thompson, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 2455–2458.
- [236] B. J. Littler, M. A. Miller, C.-H. Hung, R. W. Wagner, D. F. O'Shea, P. D. Boyle, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1391–1396.
- [237] K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard, *The porphyrin handbook. Spectroscopic and electrochemical characterization*, Academic Press, San Diego, **2003**.
- [238] G. W. Ehrenstein, S. Pongratz, *Beständigkeit von Kunststoffen*, Hanser, München, **2007**.
- [239] D. Boschmann, P. Vana, *Macromolecules* **2007**, 40, 2683–2693.
- [240] H. Wang, Q. Li, J. Dai, F. Du, H. Zheng, R. Bai, *Macromolecules* **2013**, 46, 2576–2582.
- [241] W. Meiser, J. V. Barth, M. Buback, H. Kattner, P. Vana, *Macromolecules* **2011**, 44, 2474–2480.
- [242] P. Heier, C. Förster, D. Schollmeyer, N. Boscher, P. Choquet, K. Heinze, *Dalton Trans.* **2013**, 42, 906–917.

- [243] E. Riedel, R. Alsasser, *Moderne anorganische Chemie. Mit CD-ROM : [133 Tabellen]*, 3. Aufl., Gruyter, Berlin [u.a.], **2007**.
- [244] a) J. D. Spence, T. D. Lash, *ChemInform* **2000**, 31, no; b) S. Salhi, M.-C. Vernières, R. Pansu, C. Bied-Charreton, J. Faure, *React. Funct. Polym.* **1995**, 26, 209–220.
- [245] M. Momenteau, B. Looock, E. Bisagni, M. Rougee, *Can. J. Chem.* **1979**, 57, 1804–1813.
- [246] K. A. Nguyen, P. N. Day, R. Pachter, S. Tretiak, V. Chernyak, S. Mukamel, *J. Phys. Chem. A* **2002**, 106, 10285–10293.
- [247] H. Jintoku, T. Sagawa, T. Sawada, M. Takafuji, H. Ihara, *Org. Biomol. Chem.* **2010**, 8, 1344–1350.
- [248] a) G. Messin, J. L. Janier-Dubry, *Inorganic and Nuclear Chemistry Letters* **1979**, 15, 409–412; b) H. G. Langer, R. F. Bogucki, *J. Chem. Soc., A* **1967**, 1516.
- [249] H. Levanon, P. Neta, *Chem. Phys. Lett.* **1980**, 70, 100–103.
- [250] F. Bennet, P. J. Barker, T. P. Davis, A. H. Soeriyadi, C. Barner-Kowollik, *Macromol. Chem. Phys.* **2010**, 211, 2034–2052.
- [251] K. Harada, M. Fujitsuka, A. Sugimoto, T. Majima, *J. Phys. Chem. A* **2007**, 111, 11430–11436.
- [252] J. R. Miller, G. D. Dorough, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 3977–3981.
- [253] a) J. Hinze, M. A. Whitehead, H. H. Jaffe, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 148–154; b) W. M. Haynes (Hrsg.) *CRC handbook of chemistry and physics*, CRC Press, Boca Raton, Fla., **2014**.
- [254] K. Gehrke, R. Heering, M. D. Lechner, E. H. Nordmeier, *Makromolekulare Chemie. Ein Lehrbuch für Chemiker, Physiker, Materialwissenschaftler und Verfahrenstechniker*, 4. Aufl., Birkhäuser, Basel [u.a.], **2010**.
- [255] J. Fessmann, H. Orth, *Angewandte Chemie und Umwelttechnik für Ingenieure. Handbuch für Studium und betriebliche Praxis*, 2. Aufl., Ecomed, Landsberg, **2002**.
- [256] a) H. Figge, A. Deege, J. Köhler, G. Schumburg, *J. Chromatogr. A* **1986**, 351, 393–408; b) J.-H. Cai, J.-W. Huang, P. Zhao, Y.-J. Ye, H.-C. Yu, L.-N. Ji, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2009**, 50, 430–436.
- [257] E. Gulari, K. McKeigue, Ng, K. Y. S., *Macromolecules* **1984**, 17, 1822–1825.
- [258] G. Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 3. Aufl., John Wiley & Sons.
- [259] T. von Werne, T. E. Patten, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 7497–7505.
- [260] J. M. Buriak, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1271–1308.

- [261] P. Kreitmeier, *Einführung in die apparativen Methoden in der Organischen Chemie. Ein Tutorial zum Organischen Praktikum als Hypertextsystem*, Regensburg, **2001**.
- [262] X. Liu, J. Chen, P. Sun, Z.-W. Liu, Z.-T. Liu, *React. Funct. Polym.* **2010**, *70*, 972–979.
- [263] P. Takolpuckdee, *Aust. J. Chem.* **2005**, *58*, 66.
- [264] F. Mevellec, A. Roucoux, N. Noiret, A. Moisan, H. Patin, A. Duatti, *J. Labelled Cpd. Radiopharm.* **2003**, *46*, 319–331.
- [265] F. Becke, H. Hagen, 1274121, **1967**.
- [266] M. Zamfir, C. S. Patrickios, F. Montagne, C. Abetz, V. Abetz, L. Oss-Ronen, Y. Talmon, *J. Polym. Sci. A Polym. Chem.* **2012**, *50*, 1636–1644.
- [267] W. Dölling, A. Vogt, K. Sperk, M. Augustin, *Synthesis (Stuttg)* **1990**, *1990*, 621–623.
- [268] R. Seno, S. Kobatake, *Dyes Pigm.* **2015**, *114*, 166–174.
- [269] a) F. Braun, L. Willner, M. Hess, R. Kosfeld, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *332*, 63–68; b) U. Scheim, A. Porzel, K. Rühlmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *354*, 31–37.
- [270] T. Kauffmann, H. Kieper, H. Pieper, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 899–905.
- [271] M. Maddani, K. R. Prabhu, *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 4526–4530.
- [272] T. Ema, M. Jittani, K. Furuie, M. Utaka, T. Sakai, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 2144–2151.
- [273] P. Bhyrappa, V. Velkannan, A. Maity, *J. Porphyrins Phthalocyanines* **2010**, *14*, 459–467.
- [274] N. Abedian, H. Dehghani, *Inorg. Chem. Commun.* **2013**, *36*, 77–80.

11 Substanzverzeichnis

- 1 Cucurbit[7]uril-Schicht auf einem Siliciumwafer
- 2 Aminomethylferrocen
- 3 Siliciumwafer mit Silanol-Gruppen auf der Oberfläche
- 4 Glycidyl-3-(trimethoxysilyl)propylether
- 5 funktionalisierter Siliciumwafer aus aufgetragenen Glycidyl-3-(trimethoxysilyl)propylether und Polyethylenimin
- 6 Thiiran
- 7 (Allyloxy)-Cucurbit[7]uril
- 8 Ferrocenaldehyd
- 9 Kupfer(I)-Komplex
- 10 Kupfer(II)-Komplex
- 11 alkinfunktionalisiertes Peptid
- 12 Tetraethylenglycolalkin
- 13 mit einem Liposom modifiziertes Peptid
- 14 Poly(hämindimethylester-co-hexylmethacrylat)
- 15 Hämin-Dimethylester
- 16 Poly(4-vinylpyridin)
- 17 Hexylmethacrylat
- 18 deuteriertes Polyethylacrylat
- 19 deuteriertes Polymethylmethacrylat
- 20 Polyethylacrylat-graft-Polystyrol
- 21 Polymethylmethacrylat-graft-Polystyrol
- 22 Pyridin
- 23 Hämin b
- 24 Cystein
- 25 2-(Phenylthiocarbonylthio)propionsäure-3-(dimethylmethoxysilyl)propylester
- 26 Styrol
- 27 *n*-Butylacrylat
- 28 4,4'-Azobis(4-cyanovaleriansäure)
- 29 4-Vinylpyridin
- 30 Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)
- 31 Porphin
- 32 Häm

- 33 Tetraphenylporphyrin
- 34 Protoporphyrin IX
- 35 Chlorophyll
- 36 Chlorophyll a
- 37 Hämatoporphyrin
- 38 Cobalt-Porphyrin-Komplex
- 39 Quinoxalino[2,3-b']porphyrin
- 40 Diketopyrrolopyrrol
- 41 Oligothiophen
- 42 Sauerstoff-Sonde aus den Komponenten Eisenporphyrin-Komplex, Thiophen-Polymer und Heparin
- 43 Heparin
- 44 molekulares Kabel aus Ethinylgruppen und Porphyrinen
- 45 Uroporphyrinogen-III
- 46 Cyanocobalamin (Vitamin B12)
- 47 Coenzym F430
- 48 Succinyl-CoA
- 49 δ -Aminolävulinat
- 50 Glycin
- 51 Porphobilinogen
- 52 Uroporphyrinogen Typ I
- 53 Coproporphyrinogen III
- 54 Uroporphyrinogen
- 55 2-Hydroxymethylpyrrol
- 56 2,2'-Methylen-bis(1*H*-5-(2-hydroxy-methyl)pyrrol)
- 57 2,2'-Methylen-bis(1*H*-pyrrol)
- 58 3-Formyl-21,23-porphin-zink(II)
- 59 21,23-Porphin-zink(II)
- 60 Chlorin
- 61 Bacteriochlorin
- 62 Isobacteriochlorin
- 63 Corrin
- 64 Corphin
- 65 Triphenylcorrol
- 66 Phlorinen

- 67 Phycocyanin
- 68 Porphycenen
- 69 Hexaphyrinen
- 70 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-dithiaporphyrin
- 71 Sapphyrinen
- 72 Smaragdyrinen
- 73 Phthalocyanine
- 74 Kobalt-Porphyrin-Komplex
- 75 4-Ethyl-1,3-dioxolan-2-on
- 76 Polypropylencarbonat
- 77 5-(Phenyloxocarboxy1-brom-1methylethyl)-10,15,20-tri(4-methylphenyl)-21,23-porphyrin-zink(II)
- 78 *meso-meso*-verbundenes 10,20-Diphenylporphyrin-Polymer
- 79 5,15-Bis(diethoxyphosphoryl)-10,20-diphenylporphyrin-zink(II)
- 80 Dimethylcyano-tetrapivalat-dikupfer-Komplexe
- 81 5-(1-Methyl-2-imidazolyl)-10,20-bis(2-methoxycarbonylethyl)porphyrin
- 82 5,15-Diethinyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Polymer
- 83 5,15-Diethinyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Komplex
- 84 5-(4-(Methacryloyloxy)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin
- 85 5-(4-(Acryloyloxy)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin
- 86 5-(Methacrylamidephenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin
- 87 5-(4-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin
- 88 5-(p-Acryloyloxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin
- 89 *N,N*-Dimethylacrylamid
- 90 5,10,15,20-Tetrastyrylporphyrin
- 91 Divinylbenzol
- 92 5,10,15,20-Tetrathienylporphyrin
- 93 5,10,15,20-Tetra(4-(allyloxy)phenyl)porphyrin
- 94 Cobalt-Protoporphyrin IX-Komplex
- 95 Poly(5-(p-acryloyloxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin-co-*N,N*-dimethylacrylamid)
- 96 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Komplex
- 97 Siliciumwafer
- 98 Siliciumwafer mit Silan-Gruppen auf der Oberfläche
- 99 Siliciumwafer mit Chlorsilan-Gruppen auf der Oberfläche

- 100 4-Ring auf der Oberfläche des Siliciumwafers durch [2+2]-Cycloadition mit Ethen
- 101 Siliciumwafer mit Kupfersilicid-Gruppen auf der Oberfläche
- 102 Chlormethan im Direktverfahren nach Rochow und Müller
- 103 Dichlordimethylsilan
- 104 Platin-divinyltetramethyldisiloxan-Komplex (Karstedt-Katalysator)
- 105 *n*-Butyllithium
- 106 4-(2-Naphthyl)-4-oxo-buttersäureethylester
- 107 naphthylfunktionalisiertes Indiumzinnoxid
- 108 Cobalt-Porphyrin-Chelat
- 109 Pyrrol
- 110 porphyrinsubstituiertes Pyrrol
- 111 2-(2-(2-Pyrrol-1-ylethoxy)ethoxy)ethanamin
- 112 5,10,15,20-Tetra(4-carboxyphenyl)-21,23-porphyrin-mangan(II)
- 113 Metalloporphyrin
- 114 Dithiobenzoessäuremagnesiumchloridsalz
- 115 Dithiobenzoessäurekaliumsalz
- 116 2-Brompropionsäure-3-(dimethylmethoxysilyl)propylester
- 117 1,3-Di(3-(1-bromethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan
- 118 S-(Thiobenzoyl)thioglycolsäureethylester
- 119 2-(Thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester
- 120 Dithiobenzoessäureethylester
- 121 2-Brompropionsäure-3-(dimethylchlorosilyl)propylester
- 122 1,3-Di(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan
- 123 1-(3-(1-Bromethyl)carbonyloxypropyl)-3-(3-(1-phenylthiocarbonylthioethyl)-carbonyloxypropyl)-(1,1,3,3-tetramethyl)disiloxan
- 124 5-(4-(1-Hydroxyethyl)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin
- 125 5-(4-Bromphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin
- 126 Benzaldehyd
- 127 Tetramer im Porphyrin-Mechanismus
- 128 Porphyrinogen
- 129 4-Brombenzaldehyd
- 130 4-(1-Hydroxy)ethylbenzaldehyd
- 131 4-Vinylbenzaldehyd

- 132** Terephthaldialdehyd
- 133** Methyllithium
- 134** 5-(4-Formylphenyl)-triphenylporphyrin
- 135** 2,4,6-Trimethylbenzaldehyd
- 136** 2,6-Dimethoxybenzaldehyd
- 137** 2-(4-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin
- 138** 2,2'-Phenylmethylen-bis(1H-pyrrol)
- 139** 3-Vinylbenzaldehyd
- 140** 3-(Bis(1H-pyrrol-2-yl)methyl)-styrol
- 141** (Phenyl(1H-pyrrol-3-yl)methyl)-1H-pyrrol
- 142** 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-benzoyl-1H-pyrrol)
- 143** Natriumborhydrid
- 144** 2,2'-Phenylmethylen-bis(5-(hydroxy-phenylmethyl)-1H-pyrrol)
- 145** Trifluoressigsäure
- 146** 2,3-Dichlor-5,6-dicyano-1,4-benzochinon
- 147** 5-(3-Vinylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin
- 148** Poly(*n*-butylacrylat)
- 149** Poly(*n*-butylacrylat) mit geringen Anteil an 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin
- 150** Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co-*n*-butylacrylat)
- 151** 8,13-Di(1-hydroxyethyl)-3,7,12,17-tetramethyl-2,18-di(3-ethyloxycarbonylpropyl)-21,23-porphin-Cobalt(II)
- 152** 2-Methyl-2-(thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester
- 153** Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat) aus Polymerisation mit 2-(Thiobenzoyl)-mercaptopropionsäureethylester
- 154** Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co-*n*-butylacrylat) aus Polymerisation mit RAFT-Silan
- 155** Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co-*n*-butylacrylat) aus Polymerisation mit 2-(Thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester
- 156** Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co-*n*-butylacrylat) aus Polymerisation mit 2-Methyl-2-(thiobenzoyl)mercaptopropionsäureethylester
- 157** Azobis(isobutyronitril)
- 158** 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(II)
- 159** 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-magnesium(II)
- 160** 5,10,15,20-Tetraphenylporphyrin-21,23-magnesium(II)-22,24-protonen-Komplex

- 161** 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,22,23,24-porphyrin-Protonen
- 162** Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)
- 163** 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-Pyridin-Komplex
- 164** 5,10,15,20-Tetraphenyl-21,23-porphyrin-zinn(II)-Pyridin-Komplex
- 165** Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)-co-*n*-butylacrylat)-Poly(4-vinylpyridin-co-*n*-butylacrylat)-Komplex
- 166** Siliciumwafer mit Silanol-RAFT-Silan-Gruppen auf der Oberfläche
- 167** Aluminiumchlorid
- 168** 2-(Phenylthiocarbonylthio)propionsäure-3-(dimethylchlorosilyl)propylester
- 169** Siliciumwafer mit Silanol-4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure-Gruppen auf der Oberfläche
- 170** Siliciumwafer mit Silanol-4-Azo-bis-4-cyanovaleriansäure-Poly(5-(3-vinylphenyl)-10,15,20-triphenyl-porphyrin-co-*n*-butylacrylat)-Gruppen auf der Oberfläche
- 171** Siliciumwafer mit Silanol-RAFT-Silan-Poly(*n*-butylacrylat)-Gruppen auf der Oberfläche
- 172** Siliciumwafer mit Silanol-RAFT-Silan-Poly(*n*-butylacrylat)-Gruppen, welches in Gegenwart von Tetraphenylporphyrin hergestellt worden ist, auf der Oberfläche
- 173** Siliciumwafer mit einer Silanol-V-AIBN-Poly(*n*-butylacrylat)-Gruppen, welches in Gegenwart von Tetraphenylporphyrin hergestellt worden ist, auf der Oberfläche
- 174** Siliciumwafer mit Silanol-V-AIBN-Poly(*n*-butylacrylat)-Gruppen auf der Oberfläche
- 175** Ethyl-2-bromacetat
- 176** Ethyl-2-brompropionat
- 177** Methylmagnesiumchlorid
- 178** Methyltriphenylphosphoniumbromid
- 179** Kaliumhydrid
- 180** Dithiobenzoessäure
- 181** Schwefelkohlenstoff
- 182** Phenylmagnesiumchlorid
- 183** Dimethylchlorsilan
- 184** Allyl-2-brompropionat
- 185** Benzoylchlorid
- 186** Ethylmagnesiumbromid

- 187** 2-(Phenyl(1H-pyrrol-2-yl)methyl)-5-benzoyl-1*H*-pyrrol
- 188** 2-Formyl-5,10,15,20-tetraphenyl-21,23-porphyrin-zink(II)
- 189** Dichlorethan
- 190** Phosphorylchlorid
- 191** Zink(II)chlorid
- 192** Zink(II)acetat
- 193** Zinn(II)chlorid
- 194** Magnesium(II)acetat